

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Yoshiki HIRANO et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: September 10, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: REFLECTION TYPE ION)	
ATTACHMENT MASS)	
SPECTROMETRY APPARATUS)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-264553
Filed: 10 September 2002

Japanese Patent Application No. 2003-95456
Filed: 31 March 2003

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 10, 2003

By: William C Rowland
William C. Rowland
Registration No. 30,888

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following
application as filed with this Office.

DATE OF APPLICATION : March 31, 2003
APPLICATION NO. : 2003-95456
APPLICANT (S) : ANELVA Corporation

Dated this 13 day of June 2003

Shinichiro Ota
Commissioner,
Patent Office

Certificate No. 2003-3046474

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 3月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-095456

[ST.10/C]:

[JP2003-095456]

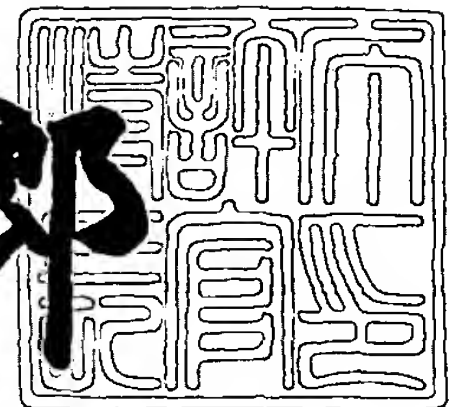
出 願 人
Applicant(s):

アネルバ株式会社

2003年 6月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046474

【書類名】 特許願

【整理番号】 TA2003007

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/62
H01J 49/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 平野 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 塩川 善郎

【特許出願人】

【識別番号】 000227294

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号

【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代表者】 今村 有孝

【代理人】

【識別番号】 100094020

【弁理士】

【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-264553

【出願日】 平成14年 9月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007766

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104569

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射型イオン付着質量分析装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で前記付着イオンの質量分析を行う装置において、

前記金属イオン発生領域と前記質量分析領域は共通の領域として形成され、

前記付着領域は前記共通の領域に隣接して設けられ、

前記付着領域に、前記金属イオン発生領域から前記付着領域内に導入された前記金属イオンを反射させることにより前記質量分析領域へ導く静電界を形成する静電界発生手段を備えたことを特徴とする反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 2】 反射によって前記金属イオンの並進エネルギーを低下させることを特徴とする請求項 1 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 3】 前記金属イオンを反射させる前記静電界によって付着イオンを加速・収束させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 4】 前記静電界発生手段は前記金属イオンまたは前記付着イオンを透過させるグリッドを使用せずに静電界を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 5】 静電界に補正電界を重畳し、前記金属イオンおよび付着イオンの軌道を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 6】 静電界の強度分布が回転楕円体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 7】 静電界の強度分布が球体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 8】 前記付着領域と前記金属イオン発生領域および前記質量分析領域との間に隔壁が設けられ、この隔壁は、前記金属イオン発生領域から前記付着領域へ前記金属イオンを導入する孔と、前記付着領域から前記質量分析領域へ

前記付着イオンを輸送する孔を有することを特徴とする請求項 1 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 9】 前記付着領域と前記金属イオン発生領域および前記質量分析領域との間に隔壁が設けられ、この隔壁は、前記金属イオン発生領域から前記付着領域へ前記金属イオンを導入し、かつ前記付着領域から前記質量分析領域へ前記付着イオンを輸送する 1 つの孔を有することを特徴とする請求項 1 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 10】 金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で前記付着イオンの質量分析を行う装置において、

前記金属イオンを前記付着領域に入射し、この付着領域にて前記金属イオンを反射させながら被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを発生し、この付着イオンを前記付着領域から射出させ質量分析計で前記付着イオンの質量分析を行う反射型構造部を有し、

前記金属イオンが前記付着領域に入射する孔と、前記付着イオンが前記付着領域から射出する孔とが同一の共通孔であることを特徴とする反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 11】 前記共通孔に入射する前の前記金属イオンの軌道と、前記共通孔から射出された後の前記付着イオンの軌道とを、電場または磁場によって分離することを特徴とする請求項 10 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 12】 前記付着領域の電場の分布を前記共通孔を中心とした球面状にすることを特徴とする請求項 11 記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【請求項 13】 前記付着領域に超音速ジェットを形成することを特徴とする請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載の反射型イオン付着質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射型イオン付着質量分析装置に関し、特に、被測定ガスの成分を高感度かつ高精度で測定する反射型イオン付着質量分析装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

イオン付着質量分析方法（IAMS ; Ion Attachment Mass Spectrometer）は、被測定ガスの分子を解離（フラグメントを生じさせること：元の分子をばらばらにすること）させることなくイオン化し、当該分子イオンを質量分析領域に移動させてその質量分析を行う方法である。イオン付着質量分析方法を実施する装置については、従来、いくつかの特許文献 1 ～ 8 あるいは非特許文献 1 ～ 4 で提案されている。

【 0 0 0 3 】

本発明との関係で従来のイオン付着質量分析装置の基本的構成を図 2 2 を参照して説明する。図 2 2 において、1 は金属イオン発生領域、2 は付着領域、3 は質量分析領域である。金属イオン発生領域 1 と付着領域 2 は同じ真空環境として形成される。付着領域 2 と質量分析領域 3 の間には隔壁 6 が設けられる。隔壁 6 には孔 6 a が形成されている。金属イオン発生領域 1 には金属イオン放出体（エミッタ）4 が配置されている。図 2 2 中、5 は金属イオンと付着イオンの移動軌跡を示す。質量分析領域 3 内には質量分析計 8 が設けられ、かつ真空ポンプ 7 が付設されている。

【 0 0 0 4 】

金属イオン発生領域 1、付着領域 2、質量分析領域 3 は、すべて大気圧以下の減圧雰囲気となっている。金属イオン発生領域 1 では、アルカリ金属の酸化物である金属イオン放出体 4 が加熱され、 Li^+ などの正電荷の金属イオンが発生している。金属イオン放出体 4 には図示しない電源による電圧印加で電流が供給され、加熱される。金属イオンは、電界によって、金属イオン発生領域 1 から付着領域 2 に輸送される。付着領域 2 には被測定ガス（試料ガス）の導入機構 3 0 によって被測定ガスが導入されている。被測定ガスの分子における電荷の片寄りのある場所に金属イオンが緩やかに付着する。金属イオンが付着した分子は全体として正電荷を持つイオンとなって付着イオン（擬分子イオン）が生成される。

【 0 0 0 5 】

上記付着が行われた時に余分となるエネルギー、すなわち余剰エネルギーは非常に

小さいため、解離は発生しない。しかし、金属イオンが付着イオンから再び脱離（金属イオンが被測定ガス分子から外れる）しないように、余剰エネルギーを雰囲気ガスとの衝突により取り除かなければならない。また付着の効率を上げるため、高い電圧によって金属イオン放出体 4 から引き出された金属イオンを雰囲気ガスとの衝突により、並進エネルギー 1 eV 以下まで減速させなければならない。 1 eV 以上の並進エネルギーを持つ金属イオンは被測定ガス分子と接触しても、ほとんどが付着せずに離れてしまう。この 2 つの効果を最大とするために、従来のイオン付着質量分析装置では付着領域 2 の圧力を 100 Pa 程度にするのが一般的であった。ただし、 100 Pa の圧力ではイオンの動きがスムーズではなく、測定結果の定量性に問題が生じる。そこで最近では、減速は電界によって行うこととして、付着領域の圧力を 1 Pa 程度で動作させる方法が開発されつつある。

【0006】

上記のごとくして生成した付着イオンは、電界によって再び加速され、孔付き隔壁 6 を通過して質量分析領域 3 に輸送される。Q ポール型質量分析計など電磁気力を利用した質量分析計 8 が、付着イオンを質量電荷比（質量数）ごとに分別して計測する。質量分析計は、通常、 10^{-3} Pa 以下の圧力でしか動作できないので、孔付き隔壁 6 によって圧力差を発生させている。図 22 は一般的な従来例を示したが、個々の従来では差動排気領域の有無や真空ポンプの数などが異なっている場合もある。

【0007】

また従来では、電子付着質量分析装置も提案されている（特許文献 7）。この特許文献に開示される電子付着質量分析装置によれば、中性のガスに電子を付着させて全体として負のイオンにして質量分析する。さらに電界を利用して電子の速度を減速させ、対象のガス分子に電子を付着させて負イオンを作る技術思想も提案されている（特許文献 8）。この特許文献によれば、ミラー静電界を利用して電子の速度を 0 またはそれに近い値にし、電子のガスへの付着を可能にしている。

【0008】

【特許文献 1】

特開平 6 - 1 1 4 8 5 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 1 7 4 4 3 7 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 3 5 1 5 6 7 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 3 5 1 5 6 8 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 1 2 4 2 0 8 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 1 7 0 5 1 8 号公報

【特許文献 7】

米国特許第 4, 9 3 3, 5 5 1 号明細書

【特許文献 8】

米国特許第 4, 6 4 9, 2 7 8 号明細書

【非特許文献 1】

ホッジ (Hodge), 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1976, vol.48, No.6, P.825

【非特許文献 2】

ボムビック (Bombick), 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1984, vol.56, No.3, P.396

【非特許文献 3】

藤井, 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1989, vol.61, No.9, P.1026

【非特許文献 4】

藤井, 「ケミカル・フィジクス・レターズ (Chemical Physics Letters)」, (米国), 1992, vol.191, No.1.2, P.162

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

従来のイオン付着質量分析装置はいずれも分子を解離させずにイオン化することができ、被測定ガスの成分同定（定性分析）に関しては正しく行うことができた。これは他の手法を凌駕するものであって、科学技術や産業分野からイオン付着質量分析装置に大きな期待がかけられている。しかしながら、イオン付着質量分析装置には測定感度が不十分で微量成分の検出が難しいという弱点があった。特に、定量性を向上させる目的で付着領域 2 の圧力を 1 Pa とする方法では測定感度はより悪化してしまうので、測定感度の不足は深刻な問題となっている。

【 0 0 1 0 】

感度不足の理由について説明する。図 2 2 に示すごとく、従来のイオン付着質量分析装置では、金属イオン発生領域 1、付着領域 2、質量分析領域 3 の順番でそれぞれ隣接して位置しており、金属イオン放出体 4 と質量分析計 8 は付着領域 2 を挟んでほぼ一直線上に設置されている。従って、金属イオン放出体 4 から発生した金属イオンは付着領域 2 にて付着イオンに変化しても、方向を変えずにそのまま質量分析計 8 へ直進する。もし途中で並進エネルギーの変化がない場合には、イオンを直進させる従来の方式はイオンの制御が最も容易で確実なものとなる。しかし、実際には途中で大幅な減速と加速が行われており、従来の方式では決して十分な制御が行われていない。

【 0 0 1 1 】

具体的には、金属イオン放出体 4 からの金属イオンの引出し・輸送のため最初は金属イオンの並進エネルギーは 10 ～ 20 eV となっているが、付着領域 2 では付着効率を向上させるために 1 eV 以下まで減速している。その後、生成した付着イオンは加速され、再び 10 ～ 20 eV の並進エネルギーで質量分析計 8 に輸送される。このような大幅な減速が行われると、個々のイオンがもともと持っている横方向の並進エネルギー成分が強く出現し、イオンは空間的に大きく広がってしまう。このようにほぼ停止状態で空間に広がっているイオンを、再び同じ方向に加速させて集束させることは非常に困難となる。そのため、実際に検出される付着イオンは、生成された付着イオンの総量よりも桁違いに小さなものとなっている。

【 0 0 1 2 】

特に、定量性を向上するためガスによる衝突を使わず、静電界のみにて減速を行う場合は、この問題がより深刻となる。静電界だけでは、イオンを減速・停止させた後再び同じ方向に加速させることは本質的に不可能となる。時間的に変化する電界を用いればこれは可能であるが、輸送・付着のプロセスが断続的となるので、時間平均での効率是非常に低下する。例えば特許文献 8 では時間的に変化する電界を利用している。

【 0 0 1 3 】

以上のように、直進させながらの減速・加速におけるイオン制御の問題が従来のイオン質量分析装置における測定感度不足の大きな理由となっている。

【 0 0 1 4 】

金属イオン放出体 4 と質量分析計 8 が同一直線上に配置されかつ対向している状態にある従来のイオン付着質量分析装置では、上記の測定感度不足以外についても、次ぎのような問題点もあった。

【 0 0 1 5 】

(1) 質量分析計 8 に擾乱（金属イオン放出体 4 からの光や中性粒子など）が入りやすい。

(2) 金属イオン放出体 4 が劣化しやすい。

(3) 装置サイズが大きい。

(4) 直接モニタリングが難しい。

【 0 0 1 6 】

上記の問題点について説明する。高温に加熱されている金属イオン放出体 4 からは光や中性粒子なども発生するが、これらは電荷を持たないため直進し対向している質量分析計 8 に入り込んでバックグラウンドレベルの上昇や電極の汚れなどを引き起こす。特に、質量分析計 8 として一般的な Q ポール型質量分析計は軸に平行な 4 本のポールから構成されているため、正面から直進して来る、すなわち軸に平行に飛来してくる光や中性粒子は Q ポール型質量分析計の奥深くまで入り込み、極めて深刻な問題となる。

【 0 0 1 7 】

金属イオン放出体 4 は、被測定ガスが導入される付着領域 2 と真真空的に同じ領

域に位置している。そのため、高温に加熱されている金属イオン放出体表面は常に被測定ガスに曝され、金属イオン放出体表面で被測定ガスが反応を起こし、金属イオン放出体表面に生成物が堆積したり、あるいは表面をエッチングして金属イオン放出体 4 の劣化を引き起こす。

【 0 0 1 8 】

また装置の構造としては、金属イオン発生領域 1、付着領域 2、質量分析領域 3 の 3 つが順に並んでいるので、全体の装置サイズが大きくなる。また被測定ガスが導入されるべき付着領域 2 が装置の中央部に位置しているため、被測定ガス成分の変化を引き起こす配管を使わずに被測定部と付着領域とを直結する直接サンプリングが難しくなっている。

【 0 0 1 9 】

さらに特許文献 7 に開示される電子付着質量分析法では、電子を減速させる工夫がなされている。しかし、電子付着質量分析法は負イオンになりやすい負性ガスのみに電子が付着し、またほとんどの場合、電子付着後に解離が発生する、という特性を有する。イオン付着質量分析法ではそのような特性がなく、まったく異なるイオン化法である。さらに電子付着では付着される電子はガスの電子軌道まで電子が侵入するのに対して、イオン付着では金属イオンはガスと緩やかな結合関係を作り出す。以上のことから、電子付着質量分析法は一部の学術研究のための非常に特殊な分析法に留まるのに対して、イオン付着質量分析法は幅広い産業に利用される極めて一般的な分析方法として位置づけることができる。

【 0 0 2 0 】

また他の観点で、図 2 2 に示した従来のイオン付着質量分析装置では、金属イオン発生領域の圧力と付着領域の圧力とがほぼ同じとなり、金属イオン放出体から放出された金属イオンを減速するのが難しいという問題があった。従って、金属イオン発生領域の圧力と付着領域の圧力と間で十分な差を付けることが可能な構成とし、金属イオン放出体から放出された金属イオンが付着領域に向かう途中で十分に減速されるようにすることが望まれる。

【 0 0 2 1 】

本発明の目的は、上記課題に鑑み、高い測定感度により微量成分を検出できる

と共に、質量分析計の擾乱、金属イオン放出体の劣化、装置サイズ、直接サンプリング等の問題を解決し、さらに産業に幅広く適用できる一般的な分析方法としての反射型イオン付着質量分析装置を提供することにある。

【 0 0 2 2 】

本発明の他の目的は、金属イオン発生領域の圧力と付着領域の圧力を異ならせて金属イオンの十分な減速を行うことのできる反射型イオン付着質量分析装置を提供することにある。

【 0 0 2 3 】

【課題を解決するための手段および作用】

本発明に係る反射型イオン付着質量分析装置は、上記目的を達成するために、次の通り構成される。

【 0 0 2 4 】

第 1 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 1 に対応）は、金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で付着イオンの質量分析を行う装置であって、金属イオン発生領域と質量分析領域は共通の領域として形成され、付着領域は共通の領域に隣接して設けられる。付着領域には、金属イオン発生領域から付着領域内に導入された金属イオンを反射させることにより質量分析領域へ導く静電界を形成する静電界発生部を備える。

【 0 0 2 5 】

第 2 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 2 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、反射によって金属イオンの並進エネルギーを低下させることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

第 3 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 3 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、金属イオンを反射させる静電界によって付着イオンを加速・収束させることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

第 4 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 4 に対応）は、上記の構成にお

いて、好ましくは、静電界発生部は金属イオンまたは付着イオンを透過させるグリッドを使用せずに静電界を形成することを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

第 5 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 5 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、静電界に補正電界を重畳し、金属イオンおよび付着イオンの軌道を調整することを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

第 6 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 6 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、静電界の強度分布がほぼ回転楕円体であることで特徴づけられる。

【 0 0 3 0 】

第 7 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 7 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、静電界の強度分布がほぼ球体であることを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

第 8 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 8 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、付着領域と金属イオン発生領域および質量分析領域との間に隔壁が設けられ、この隔壁は、金属イオン発生領域から付着領域へ金属イオンを導入する孔と、付着領域から質量分析領域へ付着イオンを輸送する孔を有することで特徴づけられる。

【 0 0 3 2 】

第 9 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 9 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、付着領域と金属イオン発生領域および質量分析領域との間に隔壁が設けられ、この隔壁は、金属イオン発生領域から付着領域へ金属イオンを導入し、かつ付着領域から質量分析領域へ付着イオンを輸送する 1 つの孔を有することで特徴づけられる。

【 0 0 3 3 】

ここで、前述の第 1 ～第 9 の本発明に係る反射型イオン付着質量分析装置について作用面に関して説明する。従来技術の箇所で述べた問題点は、すべて金属イオン放出体と質量分析計が付着領域を挟んでほぼ一直線上にて対向して設置され

、金属イオンおよび付着イオンが直進していることに起因している。そこで、金属イオン放出体と質量分析計を同一の領域に並べて設置し、金属イオンを付着領域で反射させて反射の過程で付着イオンを生成、戻ってくる付着イオンを集束させ、質量分析計に導くようにする。これにより、上記問題について基本的な解決に導くことができる。

【 0 0 3 4 】

本発明が依っている静電界におけるイオンの特徴的な挙動、すなわち「静電界では、同じ並進エネルギーを持つイオンは、質量に拘らず全く同じ軌道を飛行する」について確認する。重いイオンは、軽いイオンに比べると同じ並進エネルギーでも実際の速度は遅い。そのため、静電界を通過する時間は長くなり、静電界から受ける力は強くなる。しかし、質量が重いので、加速度（＝力／質量）は同じとなり、軌道としては軽いイオンと全く同じになる。静電界の中で、金属イオンは途中で付着イオンとなってイオンの質量は増加するが、軌道の変化は全く生じない。

【 0 0 3 5 】

本発明の構成では、以下のごとき作用・効果に基づいて、前述した課題の解決が行われる。

【 0 0 3 6 】

（a）静電界によって鋭角で反射する場合、金属イオンは十分に減速するので付着の効率は非常に高くなる。

（b）減速時に生成された付着イオンは、同じ静電界によってそのまま逆方向に加速されるので、精度の良いイオン制御が行われる。

（c）静電界の形状を適切にすれば、金属イオンが空間的に広がっても付着イオンは逆の軌道をたどって集束するので、効率の良い検出が行える。

（d）金属イオン放出体と質量分析計が対向していないので、金属イオン放出体からの光や中性粒子は質量分析計に侵入できず、常に正常な質量分析を行うことができる。

（e）金属イオン放出体が 10^{-3} Pa 以下であるべき質量分析計と同じ領域にあるため、被測定ガスとの接触が大幅に低減され、金属イオン放出体の劣化が生

しない。

(f) 独立した金属イオン発生領域がなくなるので、装置サイズを小さくできる。

(g) 付着領域が装置の先端に位置するので、被測定部と直結する直接サンプリングが行える。

【 0 0 3 7 】

次に、第 1 0 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 1 0 に対応）は、金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で付着イオンの質量分析を行う装置であり、金属イオンを付着領域に入射し、この付着領域にて金属イオンを反射させながら被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを発生し、この付着イオンを付着領域から射出させ質量分析計で付着イオンの質量分析を行う反射型構造部を有し、さらに金属イオンが付着領域に入射する孔と、付着イオンが付着領域から射出する孔とが同一の共通孔である。

【 0 0 3 8 】

第 1 1 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 1 1 に対応）は、上記の第 1 0 の構成において、好ましくは、共通孔に入射する前の金属イオンの軌道と、共通孔から射出された後の付着イオンの軌道とを、電場または磁場によって分離することで特徴づけられる。

【 0 0 3 9 】

第 1 2 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 1 2 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、付着領域の電場の分布を共通孔を中心とした球面状にすることで特徴づけられる。

【 0 0 4 0 】

第 1 3 の反射型イオン付着質量分析装置（請求項 1 3 に対応）は、上記の構成において、好ましくは、付着領域に超音速ジェットを形成することで特徴づけられる。

【 0 0 4 1 】

第 1 0 ～第 1 3 の本発明に係る反射型イオン付着質量分析装置では次の作用を

有する。イオン付着質量分析装置で利用し得る程度の金属イオンおよび付着イオンの密度では両者が同じ場所ですれ違っても互いの影響はほとんど無視される。そこで、反射型イオン付着質量分析装置の構造を採用する共に、「付着領域」、「金属イオン発生領域」、「質量分析領域」の順序で設置させた上で、「付着領域」と「金属イオン発生領域」の境界において金属イオンと付着イオンが同じ一つの孔（両イオン通過孔）を通過するように構成する。

【 0 0 4 2 】

金属イオン発生領域では、金属イオンと付着イオンの軌道を電場や磁場により分離させて金属イオン放出体と質量分析計が干渉しないようにしている。付着領域では、球面電場を使用することにより、両イオン通過孔から放出された金属イオンが付着イオンとなって同じ場所に戻るようにする。

【 0 0 4 3 】

また、付着領域の別の構造として、超音速型イオン付着質量分析装置と同様にして発生させた超音速ジェットの内側に、スキマー型の両イオン通過孔をマッハディスクから挿入させている。

【 0 0 4 4 】

反射型構造を有するイオン付着質量分析装置では、金属イオンの減速を十分に行うことができ、付着イオンを生成効率を高めることができ、測定感度が高くなる。両イオン通過孔の構造を採用することによって、圧力差を十分につけることが可能となり、かつ高圧での測定に有効となる。これに対して2つの孔構造の場合には、イオンの飛行を乱さないような低い圧力で有効となる。

【 0 0 4 5 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【 0 0 4 6 】

実施形態で説明される構成、形状、大きさおよび配置関係については本発明が理解・実施できる程度に概略的に示したものにすぎず、また数値および各構成要素の組成（材質）については例示にすぎない。従って本発明は、以下に説明される実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示される技術的思想の

範囲を逸脱しない限り様々な形態に変更することができる。

【 0 0 4 7 】

図 1 は本発明の第 1 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 1 において、図 2 2 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【 0 0 4 8 】

図 1 において、2 は付着領域、1 0 は金属イオン発生領域と質量分析領域が共通に形成された領域（共通領域）である。付着領域 2 は装置の図中左端部に単独の室として形成される。付着領域 2 と共通領域 1 0 の間には 2 つの孔 1 1 a, 1 1 b が形成された隔壁 1 1 が配置され、隔壁 1 1 によって 2 つの領域が分離される。共通領域 1 0 には金属イオン放出体（エミッタ）4 と質量分析計 8 が配置される。金属イオン放出体 4 は孔 1 1 a に対応して配置され、質量分析計 8 は孔 1 1 b に対応して配置されている。金属イオン放出体 4 から放出された正電荷の金属イオンは孔 1 1 a を通って付着領域 2 内に入る。付着領域 2 には二重半球型の反射器 9 が設けられている。付着領域 2 における反射器 9 内での 5 は金属イオンと付着イオンの移動の軌跡である。付着領域 2 内に入った金属イオンは反射器 9 の入口に入り、反射器 9 の内部を移動する。共通領域 1 0 には真空ポンプ 7 が付設されている。被測定対象である試料ガスは、当該試料ガスの導入機構 3 0 によって付着領域 2 の反射器 9 内に導入される。

【 0 0 4 9 】

金属イオン発生および質量分析の共通領域 1 0 と付着領域 2 との間に 2 つ孔付き隔壁 1 1 によって圧力差が生じており、付着領域 2 は試料ガスが導入されて約 1 P a の圧力となっているのに対して、金属イオン発生と質量分析の共通領域 1 0 は約 10^{-3} P a となっている。金属イオンは例えば Li^{+} が使用されている。 Li^{+} の 10^{-3} P a での平均自由行程は 1 0 m 程度、1 P a での平均自由行程は 1 0 m m 程度となっているので、イオンはいずれの領域でも雰囲気ガスと衝突せずに進む自由飛行となっている。

【 0 0 5 0 】

金属イオン放出体 4 には、図示しない電源によって約 1 5 V のバイアス電圧が

印加されているので、金属イオン放出体 4 から放出された金属イオンは、約 15 eV の並進エネルギーを持って隔壁 11 の孔 11 a を通過し付着領域 2 に輸送・導入される。二重半球型の反射器 9 の内外の半球 9 a, 9 b には電圧が印加され、約 15 eV の並進エネルギーのイオンが通過できるような静電界が形成されている。そこで、金属イオンは二重半球型の反射器 9 を通過するが、その途中で被測定ガスに付着して付着イオンとなる。付着イオンとなってもイオンの移動の軌道は変わらない。当初の軌道のまま進み隔壁 11 の孔 11 b を通過して質量分析計 8 まで輸送され、当該質量分析計 8 で質量分析が行われる。上記のような静電界は、角度的に広がりを持って付着領域 2 に入射されたイオンを集束する機能を有している。

【 0 0 5 1 】

第 1 実施形態によれば、金属イオンは常に約 15 eV の並進エネルギーを持って飛行するので、減速による付着効率の向上は期待できない。しかしながら、前述した (a) と (b) を除けば、すべての課題の解決に効果がある。

【 0 0 5 2 】

次に図 2 を参照して本発明の第 2 実施形態を説明する。図 2 は本発明の第 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 2 において、図 1 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 2 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 5 3 】

図 2 に示すごとく、第 2 実施形態では、付着領域 2 には平行電界を作るように構成された反射器 12 が設けられている。共通領域 10 に配置される金属イオン放出体 4 と質量分析計 8 は、金属イオン放出体 4 から放出される金属イオンの放出方向、質量分析計 8 の軸方向が付着領域側の 1 つの点に向くように傾斜されている。また金属イオン放出体 4 と質量分析計 8 の傾斜に対応して隔壁 11 に形成される 2 つの孔 11 a, 11 b も金属イオンや付着イオンを誘導する方向を傾斜させるようにして形成されている。その他の構成は第 1 実施形態で説明された構成と同じである。

【 0 0 5 4 】

平行電界の反射器 1 2 では、図 2 中、右側（共通領域 1 0 側）のグリッド 1 2 a と左側の板 1 2 b の間に平行な静電界を形成している。グリッド 1 2 a は、ワイヤで編まれたメッシュ状の部材、あるいは多数の孔を有する板材である。反射器 1 2 では、静電界により、正電荷のイオンは図 2 中右方向に力を受けるようになっている。金属イオン放出体 4 から左側やや上方に向けて放出された金属イオンは、この静電界により減速されて 30° 程度の鋭角で反射される。反射時には、並進エネルギーのうち図の水平方向成分は完全にゼロとなり、上下方向成分だけしか残らない。当初の並進エネルギーを E とすると、反射時に残っている並進エネルギーは $E \cdot \sin(30^\circ / 2)$ となる。このように減速された Li^+ は試料ガスの分子に効率よく付着する。反射器 1 2 において生成された付着イオンは、同じ静電界により右側やや上方に向けてリターンして、質量分析計 8 に輸送される。

【 0 0 5 5 】

第 2 実施形態によれば、第 1 実施形態に比べると、構造が簡単な上に、金属イオンの減速が行われるので、付着効率の向上が期待できる。他方、イオンを集束する機能はない。すなわち前述した (c) を除けば、すべての課題の解決に効果がある。

【 0 0 5 6 】

次に図 3 を参照して本発明の第 3 実施形態を説明する。図 3 は本発明の第 3 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 3 において、図 1 および図 2 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 3 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 5 7 】

図 3 に示すごとく、第 3 実施形態では、付着領域 2 に曲面電界を生成するように構成された反射器 1 3 が設けられている。その他の構成は、第 2 実施形態の構成と同じである。

【 0 0 5 8 】

曲面電界の反射器 1 3 では、右側のグリッド 1 3 a と左側の湾曲した板 1 3 b

の間には立体的な曲面（例えば放物面）を持った静電界が形成され、この静電界の領域に侵入した正電荷のイオンは右側やや中心方向に力を受けるようになっている。反射の過程で生成した付着イオンは静電界により右側やや上方にむけて加速されるが、この時にやや中心方向を向くので質量分析計 8 に効率的に輸送される。

【 0 0 5 9 】

第 3 実施形態によれば、第 2 実施形態に比べると、イオンを集束する機能がある。すなわち、前述した（a）～（g）のすべての課題の解決について効果がある。

【 0 0 6 0 】

次に図 4 を参照して本発明の第 4 実施形態を説明する。図 4 は本発明の第 4 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 4 において、図 1 および図 2 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 4 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 6 1 】

図 4 に示すごとく、第 4 実施形態では、付着領域 2 にグリッドレス曲面電界の反射器 1 4 が設けられる。その他の構成は、第 2 実施形態等の構成と同じである。グリッドレス曲面電界の反射器 1 4 では、金属イオンあるいは付着イオンが透過するグリッドは存在しないが、しみ出し電界によって図 3 に類似した立体的な曲面を持った静電界が形成される。

【 0 0 6 2 】

第 4 実施形態によれば、例えば第 3 実施形態に比べると、グリッドが存在しないため構造が簡単な上、グリッドに衝突・吸収されて損失するイオンがない。またグリッドでは Li や試料ガス（被測定ガス）の生成物が表面に堆積し、チャージアップが発生し感度低下を招くおそれがあるが、本実施形態ではこのような不具合が解消される。

【 0 0 6 3 】

次に図 5 を参照して本発明の第 5 実施形態を説明する。図 5 は本発明の第 5 実

施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図5において、図1および図2等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第5実施形態の特徴的な構成が説明される。

【0064】

図5に示すごとく、第5実施形態では、付着領域2にグリッドレス曲面電界の反射器14が設けられ、さらに反射器14の内部に例えば3つの補正電極15が設けられる。第5実施形態は第4実施形態の変形例であり、その他の構成は、第4実施形態の構成と同じである。

【0065】

補正電極15には微小な電圧が印加され、反射器14による静電界に補正電極15による補正電界が重畳される。これによって金属イオンおよび付着イオンの移動軌道の調整が行われる。例えば、質量分析計8に向かう付着イオンの軌道が図5中の上方にずれている場合は、上側にある補正電極15により正電圧を印加して付着イオンの軌道を下方に移動させる。また付着イオンの集束が足りない場合は、左側にある補正電極15により負電圧を印加して付着イオンの集束効果を強くする。

【0066】

第5実施形態の構成によれば、イオンの軌道の調整だけでなく、調整が必要かどうかを判断するために軌道の観察を行うこともできる。補正電極15により付着イオンの軌道を2次元走査して検出信号を輝度とした画像を表示すると、画像上で明るい部分が中心に集中していれば調整は不要、中心以外にずれている、あるいは広がっていれば調整が必要となる。

【0067】

第5実施形態によれば、常に最大感度での測定を行うことができるという利点を有している。

【0068】

次に図6を参照して本発明の第6実施形態を説明する。図6は本発明の第6実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図で

ある。図 6 において、図 1 と図 3 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。第 6 実施形態は、第 1 と第 3 の実施形態を組み合わせて構成される変形例である。以下では第 6 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 6 9 】

図 6 に示すごとく、第 6 実施形態では、付着領域 2 に回転楕円体状電界を生成するように構成された反射器 1 6 が設けられる。その他の構成は、前述した実施形態と同じである。反射器 1 6 は内外 2 枚の電極から構成され、内側の電極はグリッド状となっており、イオンが通過できる。

【 0 0 7 0 】

付着領域 2 へ金属イオンが入射する点、および付着領域 2 から付着イオンが射出する点は、回転楕円体における 2 つの焦点に一致している。

【 0 0 7 1 】

理想的な条件として回転楕円体内面で鏡面反射する場合、1 つの焦点から入射した光は、どのような角度であってもすべて他の焦点に集束することが知られている。従って第 6 実施形態によれば、例えば第 3 実施形態に比べると、イオンの集束効率がより高くなるという利点を有する。

【 0 0 7 2 】

次に図 7 を参照して本発明の第 7 実施形態を説明する。図 7 は本発明の第 7 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 7 において、図 1 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 7 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 7 3 】

図 7 に示すごとく、第 7 実施形態では、付着領域 2 にグリッドレス回転楕円体状電界の反射器 1 7 が設けられる。その他の構成は、第 6 実施形態の構成と同じである。この実施形態では、反射器 1 7 によるしみ出し電界によって図 6 で説明した静電界に類似した回転楕円体状の静電界が形成される。この実施形態によれば、第 6 実施形態に比べると、グリッドが存在しないため、構造が簡単になり、

感度面で有利であるという利点を有する。

【 0 0 7 4 】

次に図 8 を参照して本発明の第 8 実施形態を説明する。図 8 は本発明の第 8 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 8 において、図 1 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 8 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 7 5 】

図 8 に示すごとく、第 8 実施形態では、付着領域 2 に球体状電界を生成するように形成された反射器 1 8 が設けられる。その他の構成は、図 6 で説明した構成と同じである。第 8 実施形態の構成では、付着領域 2 へ金属イオンが入射する点、および付着領域 2 から付着イオンが射出する点は、より中心に近づいている。第 8 実施形態によれば、反射器の製作がより容易であるという利点を有する。

【 0 0 7 6 】

次に図 9 を参照して本発明の第 9 実施形態を説明する。図 9 は本発明の第 9 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 9 において、図 1 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 9 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 7 7 】

図 9 に示すごとく、第 9 実施形態では、グリッドレス球体状電界を生成するように構成された反射器 1 9 が設けられる。反射器 1 9 によって、しみ出し電界によって図 8 で説明された類似した球体状の静電界が形成される。その他の構成は、第 8 実施形態で説明した構成と同じである。この実施形態によれば、グリッドが存在しないため、構造が簡単であり、感度面で有利である。

【 0 0 7 8 】

次に図 1 0 を参照して本発明の第 1 0 実施形態を説明する。図 1 0 は本発明の第 1 0 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 1 0 において、図 1 や図 8 等で説明した要素と実質的に同一の

要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 0 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 7 9 】

図 1 0 に示すごとく、第 1 0 実施形態では、付着領域 2 に球体状電界を生成するように形成された反射器 1 8 が設けられ、付着領域 2 と共通領域 1 0 の間に 1 つの共通孔（両イオン通過孔）2 0 a を有する隔壁 2 0 が設けられている。金属イオン放出体 4 から付着領域 2 へ金属イオンが入射する点、および付着領域 2 から質量分析計 8 への付着イオンが射出する点は、同位置であり、共に共通孔付き隔壁 2 0 の 1 つの孔 2 0 a で行われる。その他の構成は、第 8 実施形態の構成と基本的に同じである。ただし、金属イオン放出体 4 のイオン放出の方向、および質量分析計 8 の中心軸が共通孔 2 0 a に向くように、金属イオン放出体 4 と質量分析計 8 は図示されるごとく傾斜した姿勢によって配置されている。

【 0 0 8 0 】

第 1 0 実施形態によれば、隔壁 2 0 の孔 2 0 a が 1 つなので圧力差の発生が有利となる。またどここの場所でも静電界の電気力線が中心の孔（射出点）2 0 a の方向を向いているので、自由飛行せずに雰囲気ガスと衝突して並進エネルギーを失った一部の付着イオンも射出点に集束させることができ、感度のよい測定を行うことができる。

【 0 0 8 1 】

次に図 1 1 を参照して本発明の第 1 1 実施形態を説明する。図 1 1 は本発明の第 1 1 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。図 1 1 において、図 1 や図 1 0 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 1 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 8 2 】

図 1 1 に示すごとく第 1 1 実施形態では、共通領域 1 0 に静電偏向器 2 1 が設けられ、かつ付着領域 2 と共通領域 1 0 の間には共通孔 2 0 a を備えた隔壁 2 0 が設けられている。付着領域 2 には、第 1 0 実施形態と同様に、球体状電界を生成するように形成された反射器 1 8 が配置されている。静電偏向器 2 1 では、金

属イオン放出体 4 から放出される金属イオンを 90° 曲げる偏向静電界と、付着イオンを直進させる無電界の状態が高速で切り換えられる構成が設けられる。この構成は、静電偏向器 2 1 における図 1 1 中に示された左右の電極（曲線状に形成された板部材）において印加される左右の電圧（左側がマイナス電圧、右側がプラス電圧）の両者をマイクロ秒の時間間隔で所定電圧とゼロ電圧とに交互に切り換えると共に、その中間にゼロ電位となる時間を設定することにより成る。これにより、静電偏向器 2 1 にマイナスとプラスの電圧を印加したときには金属イオンは 90° 偏向し、ゼロ電位に保持されるときには反射してくる付着イオンが質量分析計 8 の方へ直進することになる。金属イオン放出体 4 から発生した金属イオンは静電偏向器により 90° 曲げられて共通孔付き隔壁 2 0 の孔 2 0 a を通過して付着領域 2 に輸送・導入される。付着領域 2 で生成した付着イオンは、共通孔付き隔壁 2 0 の孔 2 0 a を通過した後、無電界となっている静電偏向器 2 1 を直進して質量分析計 8 に輸送される。なお、このとき、図 1 1 で示した静電偏向器 2 1 の右側の電極には付着イオンを通過させる通路が形成されているものとする。静電偏向器 2 1 の切り換え時間を、金属イオンの輸送・反射、付着イオンの生成・輸送に要する時間に合致させることにより、大きな損失なしに測定が行われる。その他の構成・動作は第 8 実施形態と同じである。

【 0 0 8 3 】

第 1 1 実施形態によれば、 180° 反射となるので反射時に完全な停止状態となり、付着の効率が非常に高くなる。

【 0 0 8 4 】

次に図 1 2 を参照して本発明の第 1 2 実施形態を説明する。図 1 2 は本発明の第 1 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。第 1 2 実施形態は、第 1 1 実施形態の変形例である。図 1 2 において、図 1 や図 1 1 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 2 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 8 5 】

この実施形態では、全体構造として、図 1 2 に示す通り、図の左側から付着領

域 2、金属イオン発生領域 4 1、質量分析領域 4 2 の順序で設置されている。金属イオン発生領域 4 1 と質量分析領域 4 2 の間には開口 4 3 a を有した隔壁 4 3 が形成されている。この実施形態では、金属イオン発生領域と質量分析領域は共通の領域として形成されていない。

【 0 0 8 6 】

金属イオン発生領域 4 1 では時間的に変化する静電偏向器 4 4、付着領域 2 では 2 枚の反射電極 4 5 を使用している。なお図 1 2 で、4 6 は金属イオンの移動軌跡を示し、4 7 は付着イオンの移動軌跡を示している。

【 0 0 8 7 】

上記の静電偏向器 4 4 の詳細は図 1 3 に示される。静電偏向器 4 4 において、セクタ型の内側電極 4 4 a には常に 0 V が印加され、外側電極 4 4 b にはパルス波形電圧 4 8 に基づき所要レベルのプラス電圧と 0 V が交互に印加されている。外側電極 4 4 b はグリッド状となっており、イオンが通過できるようになっている。金属イオン放出体 4 から放出された金属イオン 4 6 は、外側電極 4 4 b がプラス電圧となっている時、両電極間の電場によって偏向されて両イオン通過孔 2 0 a を通って付着領域 2 に入る。付着領域 2 から両イオン通過孔 2 0 a を通って出てきた付着イオン 4 7 は、外側電極 4 4 b が 0 V となっていれば、直進して質量領域 4 2 に入る。

【 0 0 8 8 】

付着領域 2 では金属イオンの減速が行われているので、両イオン通過孔 2 0 a に金属イオンが入ってから付着イオンになって出てくるまでの時間は比較的長いので、このような時間変化の制御は容易である。

【 0 0 8 9 】

上記の反射電極 4 5 の詳細は図 1 4 に示される。反射電極 4 5 は内外の部分 4 5 a、4 5 b が共に球面状であり、その中心は両イオン通過孔 2 0 a に一致している。内側反射電極 4 5 a はグリッド状となっており、イオンが通過できる。内側反射電極 4 5 a には両イオン通過孔 2 0 a の付近の電位を同じ 0 V が、外側反射電極 4 5 b にはプラス電圧が印加されている。両イオン通過孔 2 0 a を通って付着領域 2 に入った金属イオン 4 6 は、両イオン通過孔 2 0 a を焦点とするコー

ン状に広がる。これは、金属イオンが減速されるため、最初から持っていた横方向のエネルギーが顕在化すること、および金属イオン同士のクーロン斥力の作用時間が長くなることが理由となっている。しかし、付着領域 2 の電場は両イオン通過孔 2 0 a を焦点とする球面電場 4 9 となっているので、すべての金属イオンは進行方向と正反対の力を受けて減速する。金属イオンが減速し、さらに停止している間に付着イオンが形成される。この付着イオンは、球面電場 4 9 によって今までとは全く逆方向に加速される。加速される方向は両イオン通過孔 2 0 a となるので、すべての付着イオン 4 7 は両イオン通過孔 2 0 a に集束し、そこを通過する。すなわち、両イオン通過孔 2 0 a から付着領域 2 に入射した金属イオンは反射点（折返し点）で完全に停止し、生成した付着イオンはもと来た軌道をたどって両イオン通過孔 2 0 a を通過する。

【 0 0 9 0 】

ただし、内側反射電極 4 5 a と両イオン通過孔 2 0 a の付近の間は球面電場ではなく、自由空間となっているので、付着領域 2 の圧力はイオンが自由に飛行できる分子流領域（1 0 P a 以下）であることが望ましい。もし、イオンが自由に飛行できない粘性流領域（1 0 P a 以上）であれば、途中でイオンが運動エネルギーを失ってその場で滞留するおそれがある。

【 0 0 9 1 】

次に図 1 5 を参照して本発明の第 1 3 実施形態を説明する。図 1 5 は本発明の第 1 3 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部を概略的に示す。第 1 3 実施形態は、第 1 2 実施形態の変形例である。図 1 5 において、図 1 2 と図 1 3 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 3 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 9 2 】

この実施形態では金属イオン発生領域 4 1 の静電偏向器の構成が変更される。本実施形態では、付着領域 2 に対する質量分析領域 4 2 の配置が、通過孔を通過した瞬間の両イオンの運動方向からずれた位置、例えば直角方向となっている。従って、本実施形態に係る静電偏向器 5 1 は、直交方向の位置関係にある付着領域 2 と質量分析領域 4 2 とを関係づけるものである。

【 0 0 9 3 】

以下に質量分析領域 4 2 が付着領域 2 に対して直角に配置されている場合を説明する。図 1 5 において、セクタ型の内側電極 5 1 a には 0 V、外側電極 5 1 b にはプラス電圧が常に印加されている。金属イオン放出体 4 から放出された金属イオン 4 6 は、傾きを持って両電極間に入り、 60° 程度偏向されて付着領域 2 に入る。付着領域 2 から出てきた付着イオン 4 7 は、運動エネルギーを失って曲がりやすくなっているため、両電極間で 90° 偏向されて質量分析領域 4 2 に入る。付着領域 2 の圧力が粘性流領域（1 Pa 以上）となると、付着イオン 4 7 が失う運動エネルギーは大きくなり、その値は確定できるので、このような軌道の制御は容易である。

【 0 0 9 4 】

なお、金属イオン放出体 4 に対して質量分析領域 4 2 の軸がずれていることは、金属イオン放出体 4 から放出される中性分子や光が質量分析領域 4 2 に侵入し、バックグラウンドを発生したり、質量分析計を汚染したりすることを防止することができる。

【 0 0 9 5 】

次に図 1 6 を参照して本発明の第 1 4 実施形態を説明する。図 1 6 は本発明の第 1 4 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部を概略的に示す。第 1 4 実施形態は、前述の第 1 2 実施形態の変形例である。図 1 6 において、図 1 2 と図 1 3 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 4 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 9 6 】

この実施形態では、金属イオン発生領域 4 1 の偏向器が磁場型装置に変更され、質量分析領域 4 2 の配置が金属イオン発生領域 4 1 に対してやや斜めとなっている。この磁場偏向器 5 2 では、磁場の発生には矩形の 2 枚の板状永久磁石が平行に配置された機構が使用されている。2 枚の永久磁石の両方を同電位として共に矩形波形 5 3 で示されるごとき 0 V とマイナス電圧が交互に印加されている。金属イオン放出体 4 から放出された金属イオン 4 6 は、永久磁石が 0 V となっているとき、永久磁石間の磁場によって 90° 偏向されて付着領域 2 に入る。付着

領域 2 から出てきた付着イオン 4 7 は、永久磁石がマイナス電圧となっていれば、永久磁石間を通過する際の運動エネルギーが大きくなり、曲がりにくくなっていること、および付着イオンは金属イオンよりも試料分子の分だけ重くなっていることから、多少偏向されるだけで質量分析領域 4 2 に入る。

【 0 0 9 7 】

なお付着イオンは、試料によって質量が同じではないので、偏向量は試料ごとに異なるが、ここでの偏向角はもともと小さいため質量差による質量分析計への入射効率の差異はほとんどない。

【 0 0 9 8 】

次に図 1 7 を参照して本発明の第 1 5 実施形態を説明する。図 1 7 は本発明の第 1 5 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部を概略的に示す。第 1 5 実施形態は、前述の第 1 4 実施形態の変形例である。図 1 7 において、図 1 2、図 1 3、図 1 6 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 5 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 0 9 9 】

この実施形態では金属イオン発生領域 4 1 の磁場偏向器が変更されている。この磁場偏向器 5 4 では、永久磁石は、金属イオン 4 6 の通過経路は長く、付着イオン 4 7 の通過経路は短くなるような形状となっており、常に 0 V となっている。金属イオン放出体 4 から放出された金属イオンは、長い経路によって 90° 偏向されて付着領域 2 に入る。付着領域 2 から出てきた付着イオン 4 7 は、短い経路によって若干偏向され質量分析領域 4 2 に入る。経路の長さの違いのみによって金属イオンと付着イオンの偏向角を変えているので、永久磁石の電位を時間的に偏向する必要がない。

【 0 1 0 0 】

次に図 1 8 を参照して本発明の第 1 6 実施形態を説明する。図 1 8 は本発明の第 1 6 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部を概略的に示す。第 1 6 実施形態は、付着領域の反射電極の変形例に特徴がある。図 1 8 において、図 1 2、図 1 4 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、

その詳細な説明は省略する。以下では第 1 6 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 1 0 1 】

この実施形態では、付着領域 2 の反射電極の形状が変更されている。この反射電極 5 5 では、外側の反射電極が 1 枚のみとなっているが、両イオン通過孔 2 0 a がコーン状となっており、その内側周辺にリング状の補正電極 5 6 が備えられている。この構造によって、両イオン通過孔 2 0 a から反射電極 5 5 までの間全部がほぼ球面電場 5 7 となっている。そのため、付着領域 2 の圧力が粘性流領域（1 0 P a 以上）であって、途中で付着イオンが運動エネルギーを失ったとしても、その場で滞留することなく、加速されて両イオン通過孔 2 0 a に集束することができる。

【 0 1 0 2 】

次に図 1 9 を参照して本発明の第 1 7 実施形態を説明する。図 1 9 は本発明の第 1 7 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置を概略的に示す。図 1 9 において、図 1 2 等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第 1 7 実施形態の特徴的な構成が説明される。

【 0 1 0 3 】

この実施形態では、前述した第 1 2 の実施形態において、付着領域 2 に設けられる構成が超音速型の構成に変更されている。全体構造としては、図に示す通り、付着領域 2 に試料ガス 3 0 が導入される部分が細い孔であるノズル 6 1 となっている。また付着領域 2 において固有の真空ポンプ 6 2 が備えられている。その他の構成は、第 1 2 の実施形態で説明した構成と同じである。

【 0 1 0 4 】

上記の付着領域 2 の詳細な構造が図 2 0 に示される。ノズル 6 1 の高圧側の空間 6 3 の圧力はほぼ大気圧となっており、ノズル 6 1 の径は好ましくはほぼ 0.1 mm 程度で低圧側はほぼ 1 P a 以下となっている。超音速ジェット 6 4 のマッハディスク 6 5 は、スキマー状部分 2 0 b として形成された両イオン通過孔 2 0 a の後ろまで延びている。超音速ジェット 6 4 において、6 6 は高圧部、6 7 は

バレルショック、68はサイレント部である。また両イオン通過孔20aの金属イオン発生領域41の側は分子流領域となっているので、イオンは自由に飛行できる。従って金属イオン46は、マッハディスク65に阻害されることなく超音速ジェット64の内部に侵入することができる。超音速ジェット64内に入った金属イオンはノズル付近の高圧部66で試料ガスの分子との衝突により減速し、高圧部66とサイレント部68で効率の良い付着が行われる。付着イオンは超音速ジェット64から数eVの運動エネルギーを得て両イオン通過孔20aを通過し、質量分析領域42の質量分析計8に入る。

【0105】

次に図21を参照して本発明の第18実施形態を説明する。図21は本発明の第18実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置を概略的に示し、この実施形態は第17実施形態の変形例である。図21において、図19等で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。この実施形態では、前述した第17実施形態において、付着領域2と質量分析領域42の各ポンプが廃止され、その代わりに付着領域2と金属イオン発生領域41の境界に排気口71を設け、かつ金属イオン発生領域41に真空ポンプ72を設け、また唯一の当該真空ポンプ72の排気能力を大きくしている。さらに、ノズル61の径をほぼ0.01mm程度とし、付着領域2などの圧力は 10^{-3} Pa以下となっている。超音速ジェット64のすべてのガスが質量分析領域42側に入る以外は、その他構成および作用は前述の第17実施形態と同じである。

【0106】

以上の各実施形態に関して、本発明は以下のような変更を行うことも可能である。

【0107】

付着領域2の圧力はイオンが自由飛行する1Paとしたが、必ずしも完全な自由飛行が必須の条件ではない。一部あるいは全部のイオンが雰囲気ガスと衝突する条件ではイオンの集束などで多少問題が発生する場合もあるが、致命的とはならない。特に第10と第11の実施形態では集束の問題も発生しない。

【0108】

金属イオンとして Li^+ を使用したが、これに限定されず、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Al^+ 、 Ga^+ 、 In^+ などの一価イオンあるいは二価イオンに適用できる。また質量分析計 8 としては Q ポール型質量分析計を使用した。これに限定されず、外部イオン化方式によるイオントラップ型質量分析計、磁場セクタ型質量分析計、TOF（飛行時間）型質量分析計、ICR（イオンサイクロトロンレゾナンス）型質量分析計も使用することができる。

【0109】

被測定ガスとしては最初からガス状のもの以外に、本来は固体・液体であっても何らかの手段でガス状になっていれば良い。また、本装置を他の成分分離装置、例えばガスクロマトグラフや液体クロマトグラフに接続して、ガスクロマトグラフ/質量分析装置（GC/MS）、液体クロマト/質量分析装置（LC/MS）とすることもできる。

【0110】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように第1の本発明によれば、付着イオン質量分析装置において、金属イオン発生領域と質量分析領域は共通の領域を形成し、付着領域は共通の領域に隣接して設け、付着領域に金属イオン発生領域から付着領域内に導入された金属イオンを反射させることにより質量分析領域へ導く静電界発生部を備えたため、高い測定感度により微量成分を検出でき、質量分析計の擾乱、金属イオン放出体の劣化、装置サイズ、直接サンプリング等の問題を解決し、さらに産業に幅広く適用することができる。

【0111】

第2の本発明によれば、反射型イオン付着質量分析装置としての前述の効果に加えて、1つの孔を利用して両イオン通過孔として用いることにより、特にガス圧の高い試料ガスの測定に有効であり、金属イオン発生領域の圧力と付着領域の圧力を異ならせて金属イオンの十分な減速を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略

的に示す断面図である。

【図 2】

本発明の第 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 3】

本発明の第 3 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 4】

本発明の第 4 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 5】

本発明の第 5 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 6】

本発明の第 6 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 7】

本発明の第 7 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 8】

本発明の第 8 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 9】

本発明の第 9 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 0】

本発明の第 1 0 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 1】

本発明の第 1 1 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 2】

本発明の第 1 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 3】

本発明の第 1 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 4】

本発明の第 1 2 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 5】

本発明の第 1 3 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 6】

本発明の第 1 4 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 7】

本発明の第 1 5 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 8】

本発明の第 1 6 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 1 9】

本発明の第 1 7 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 2 0】

本発明の第 1 7 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の要部構造を概略的に示す断面図である。

【図 2 1】

本発明の第 1 8 実施形態に係る反射型イオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【図 2 2】

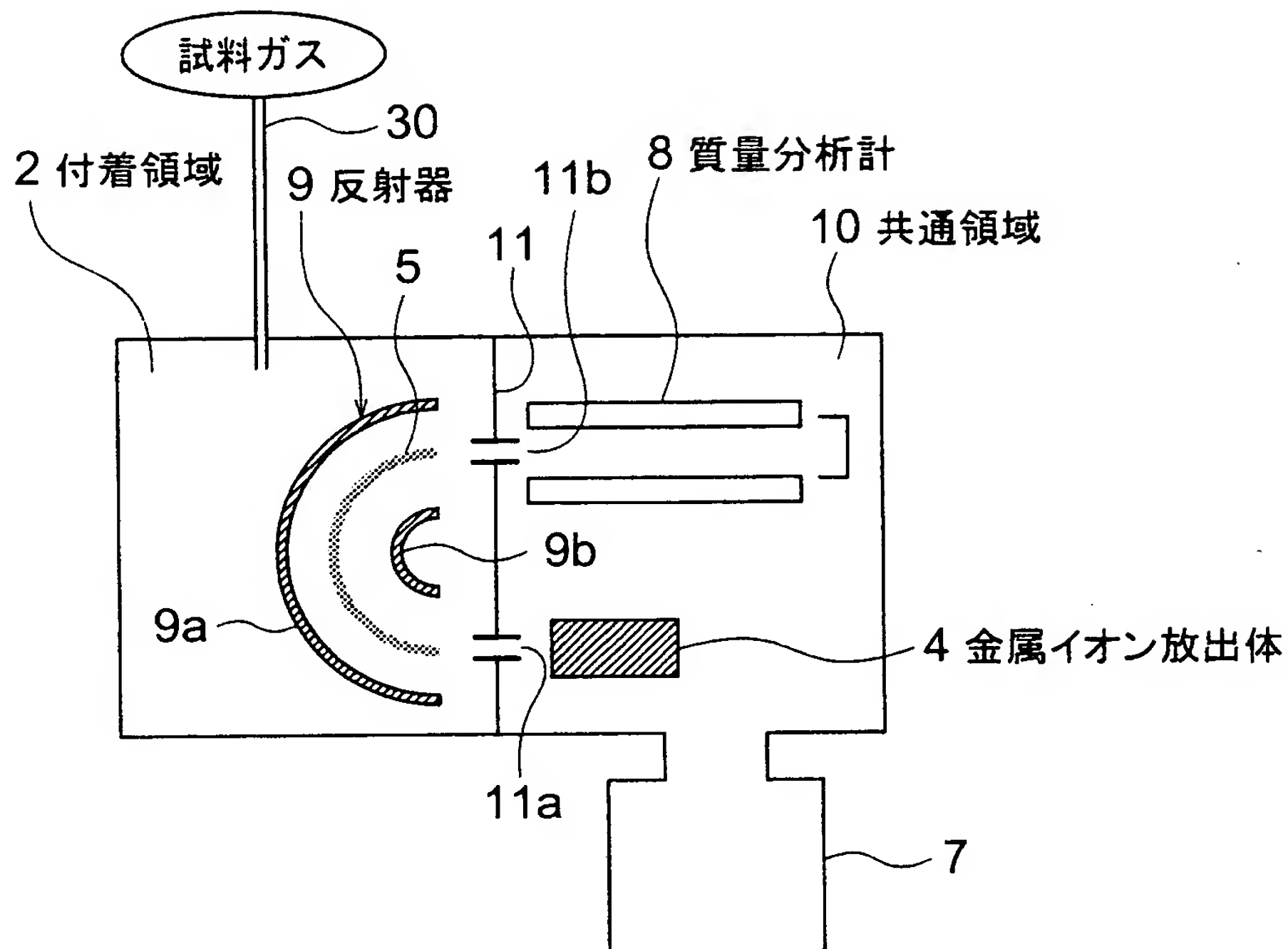
従来のイオン付着質量分析装置の内部構造を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

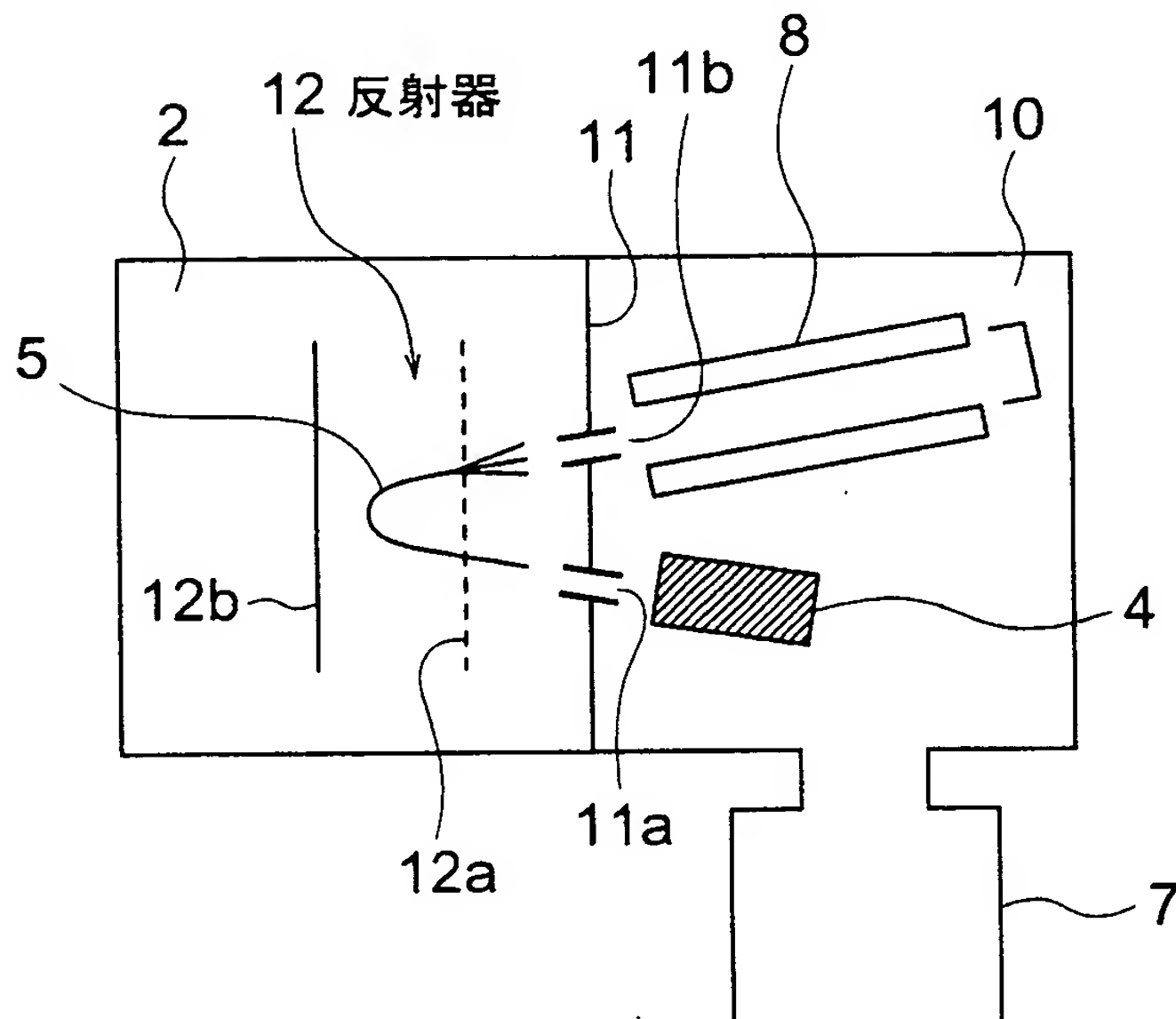
1	金属イオン発生領域
2	付着領域
3	質量分析領域
4	金属イオン放出体（エミッタ）
5	金属イオンと付着イオンの軌跡
6	孔付き隔壁
7	真空ポンプ
8	質量分析計
9	二重半球型の反射器
1 0	金属イオン発生と質量分析の共通領域
1 1	2 つ孔付き隔壁
1 2	平行電界の反射器
1 3	曲面電界の反射器
1 4	グリッドレス曲面電界の反射器
1 5	補正電極
1 6	回転楕円体状電界の反射器
1 7	グリッドレス回転楕円体状電界の反射器
1 8	球体状電界の反射器
1 9	グリッドレス球体状電界の反射器
2 0	共通孔付き隔壁
2 1	静電偏向器

【書類名】 図面

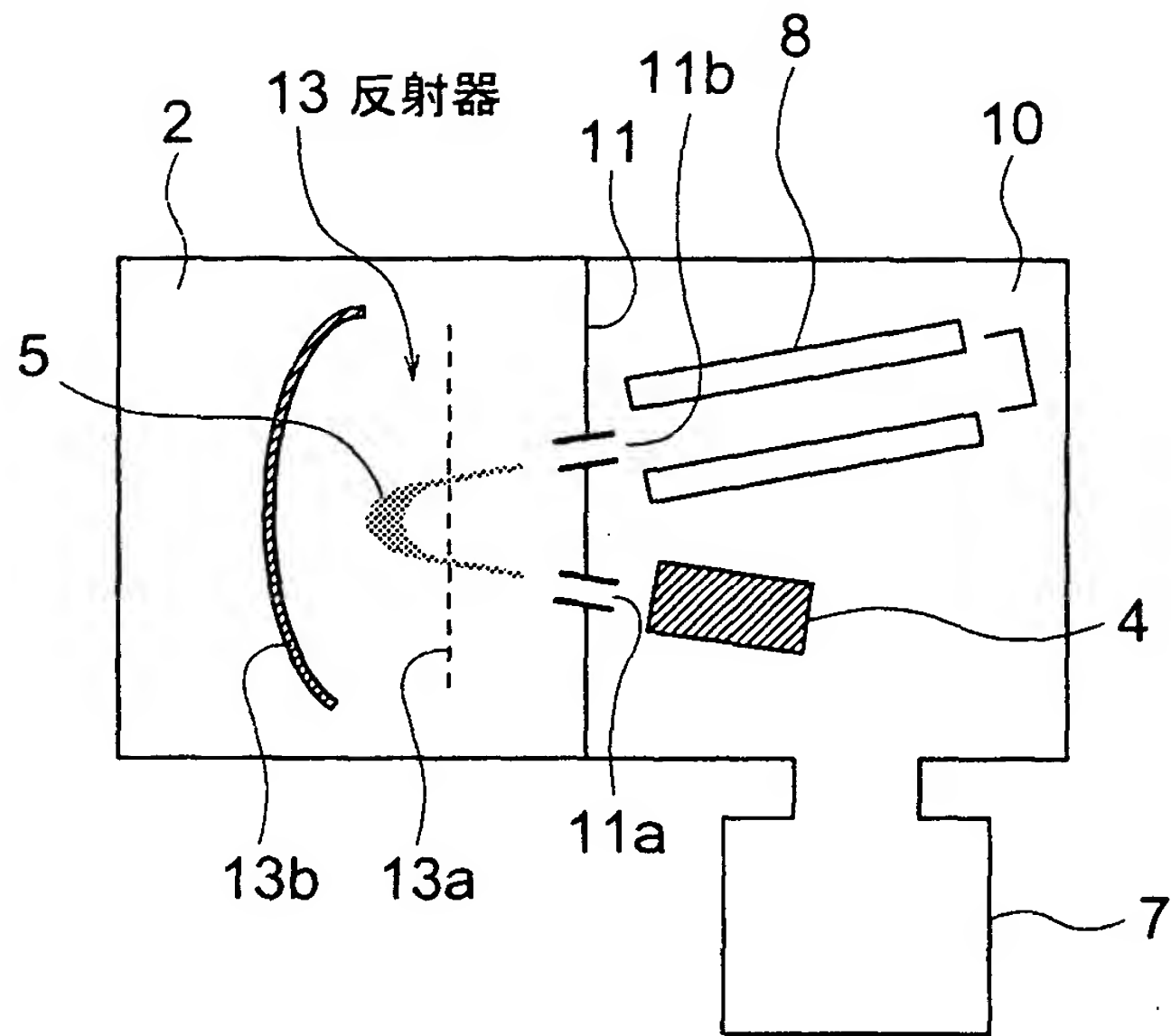
【図 1】



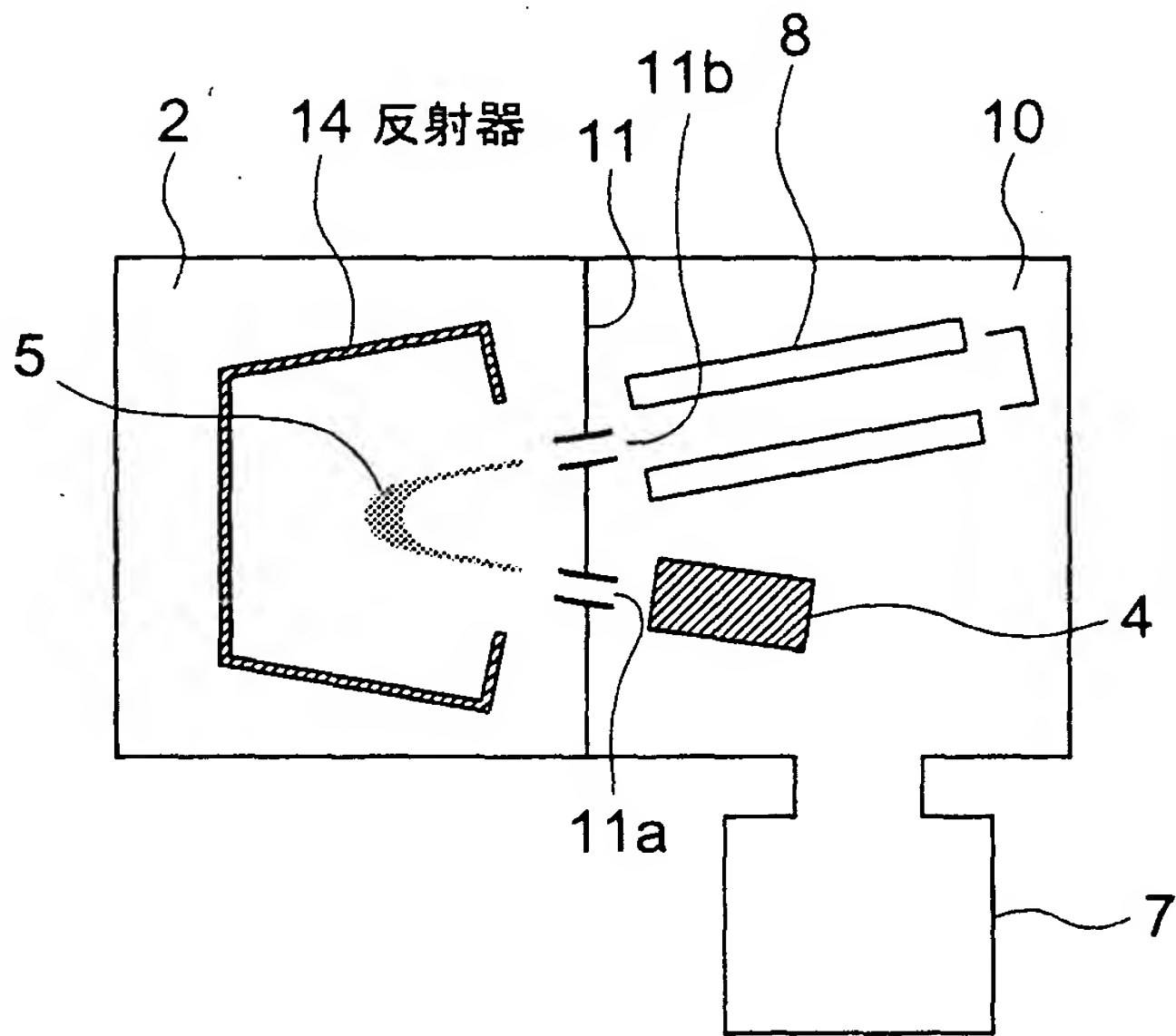
【図 2】



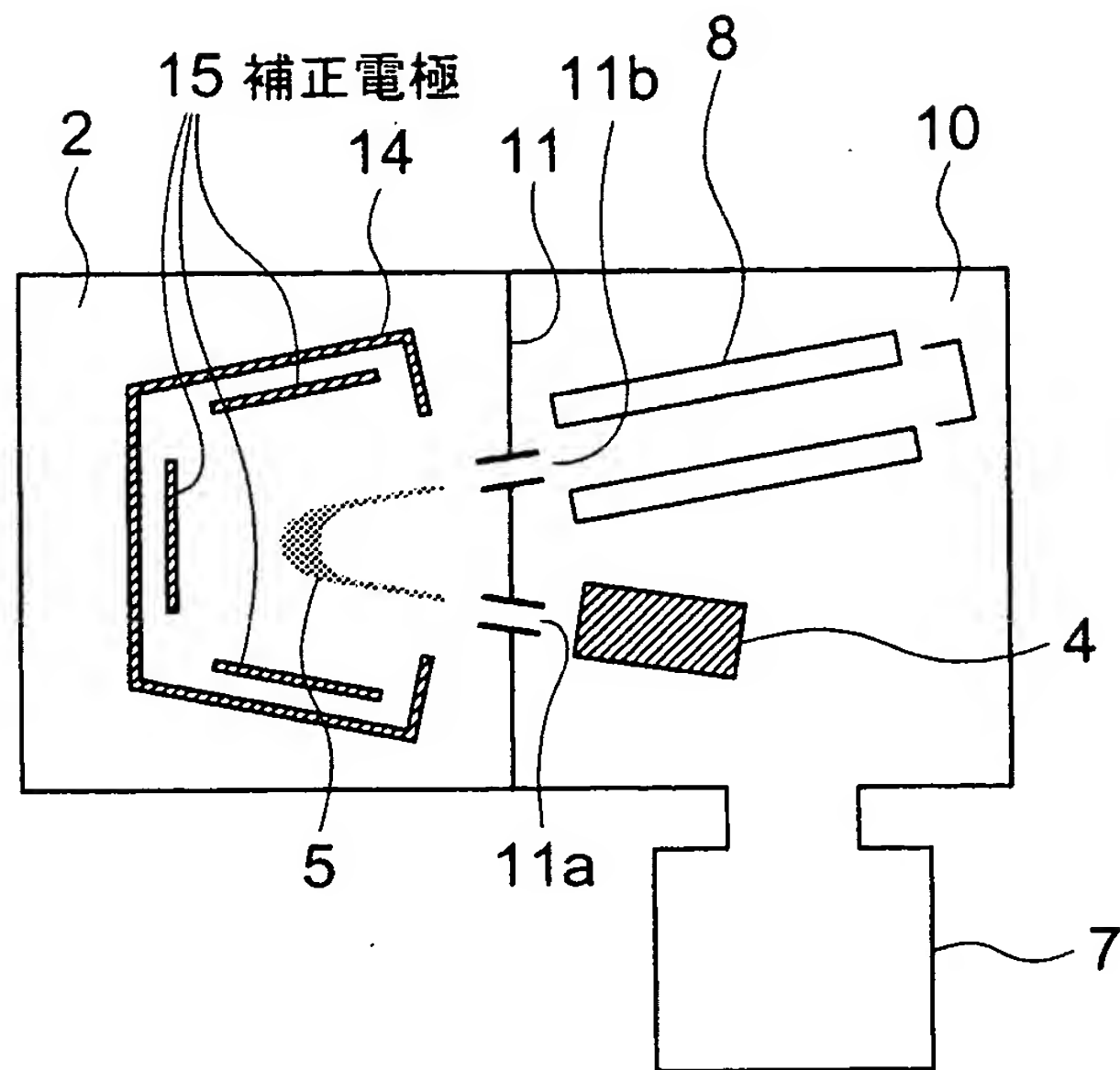
【図 3】



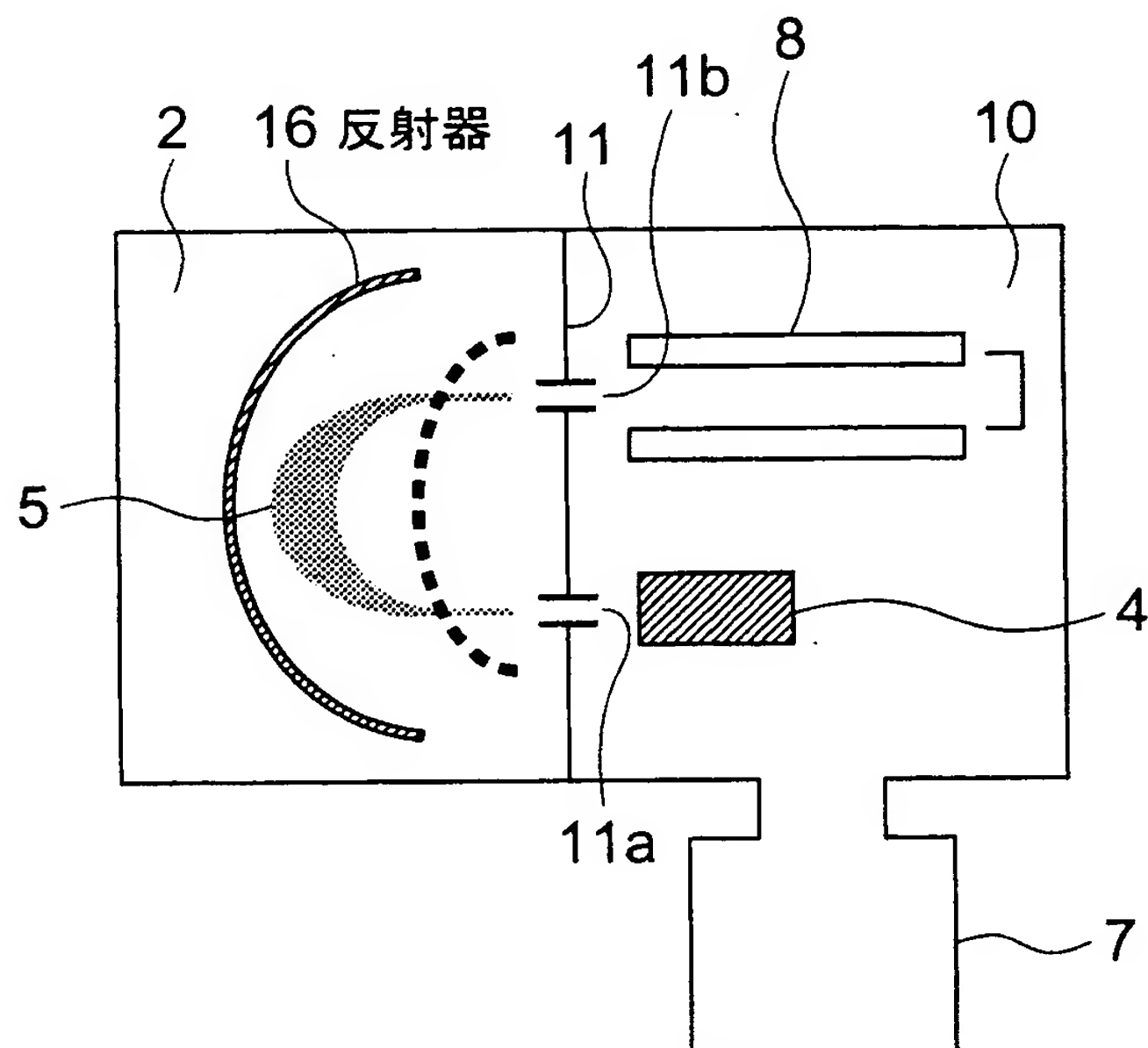
【図 4】



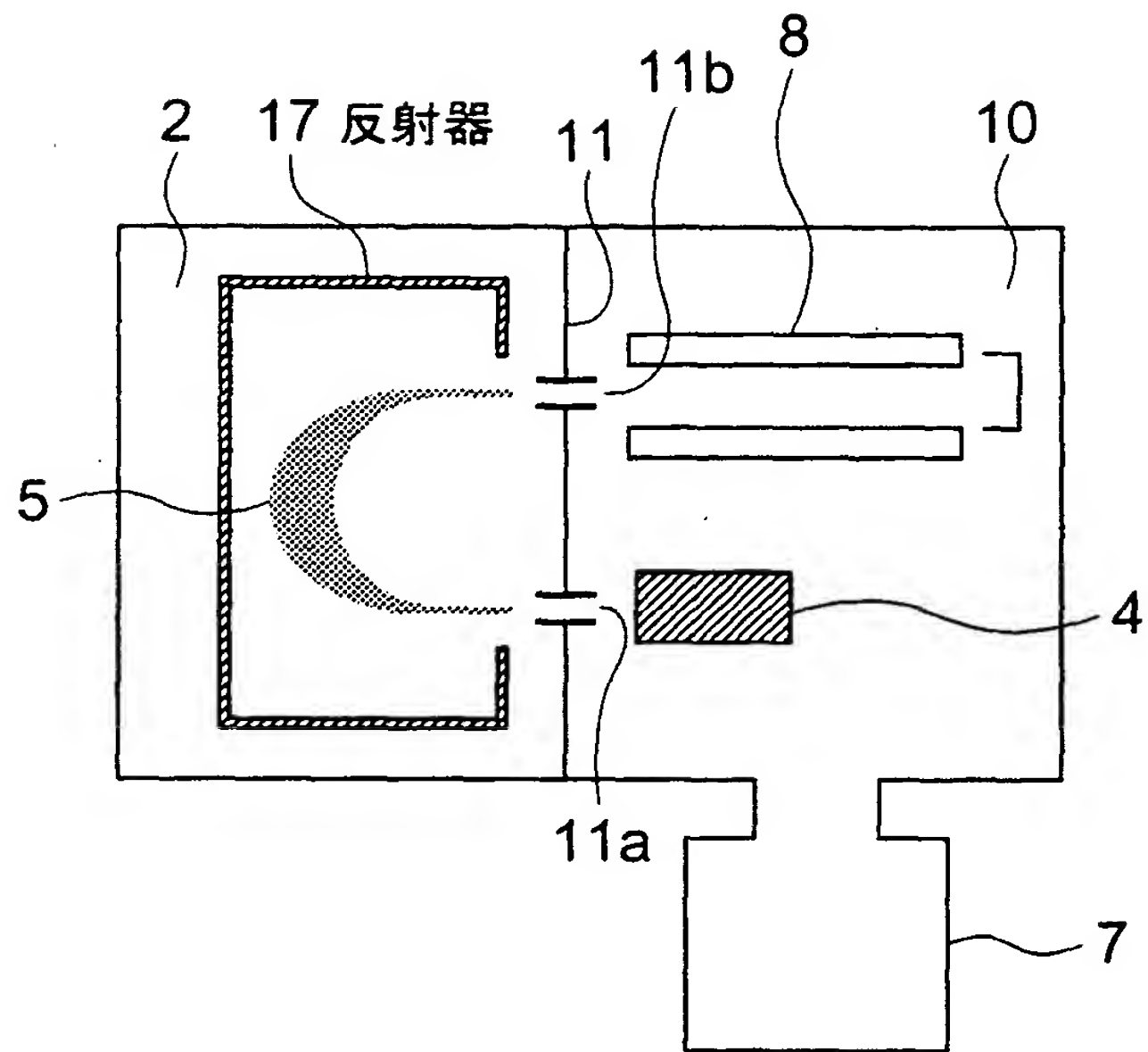
【図 5】



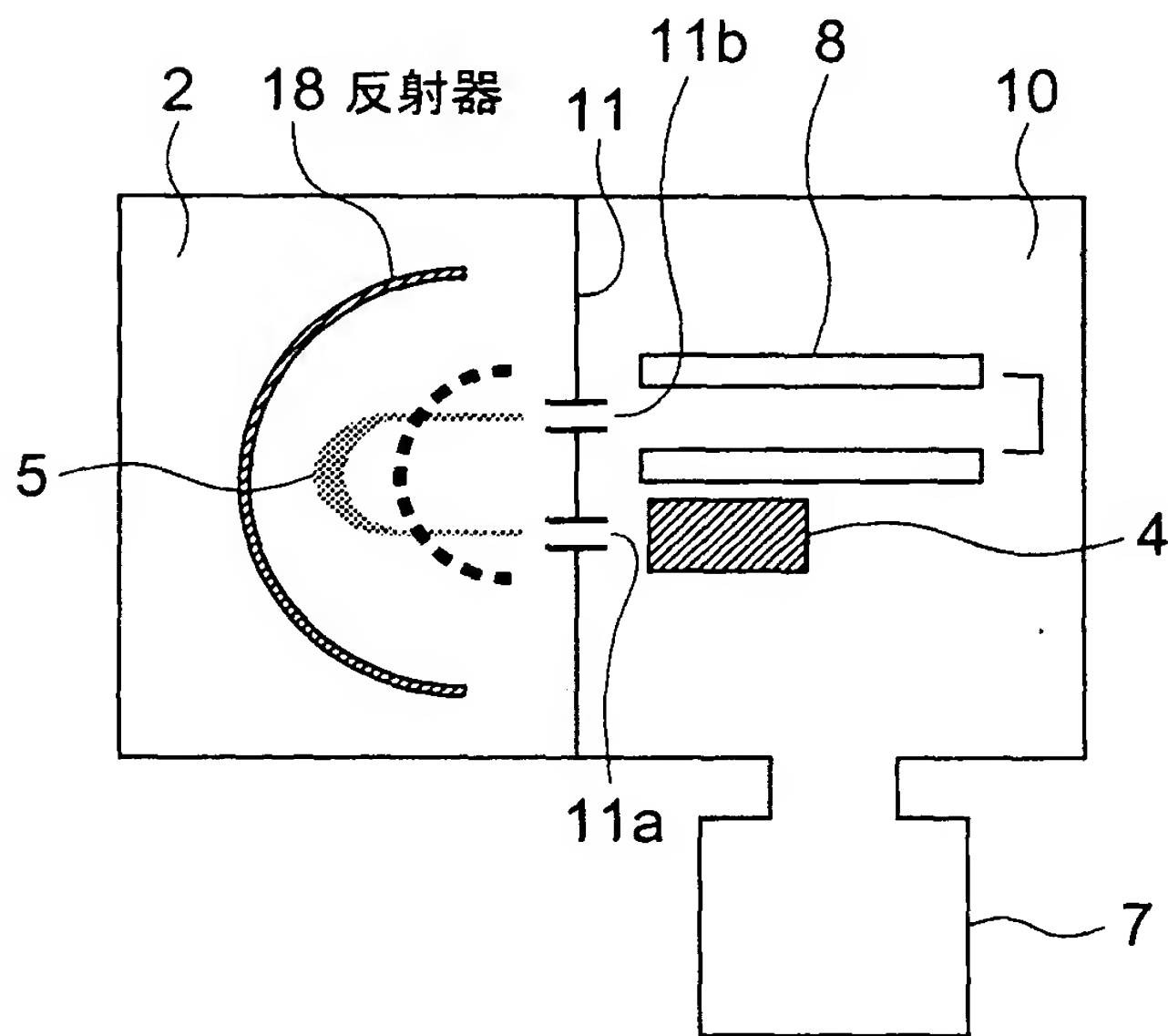
【図 6】



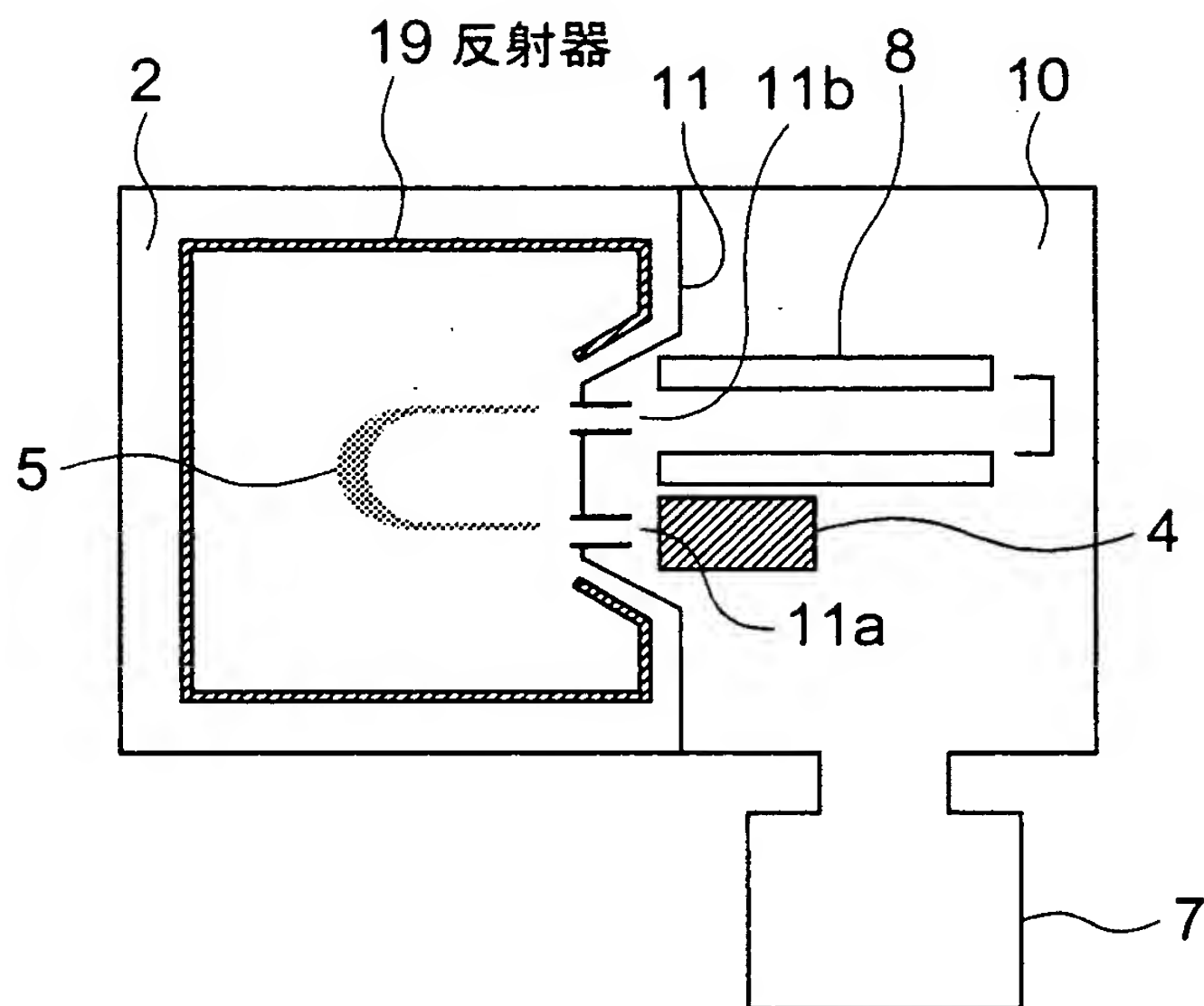
【図 7】



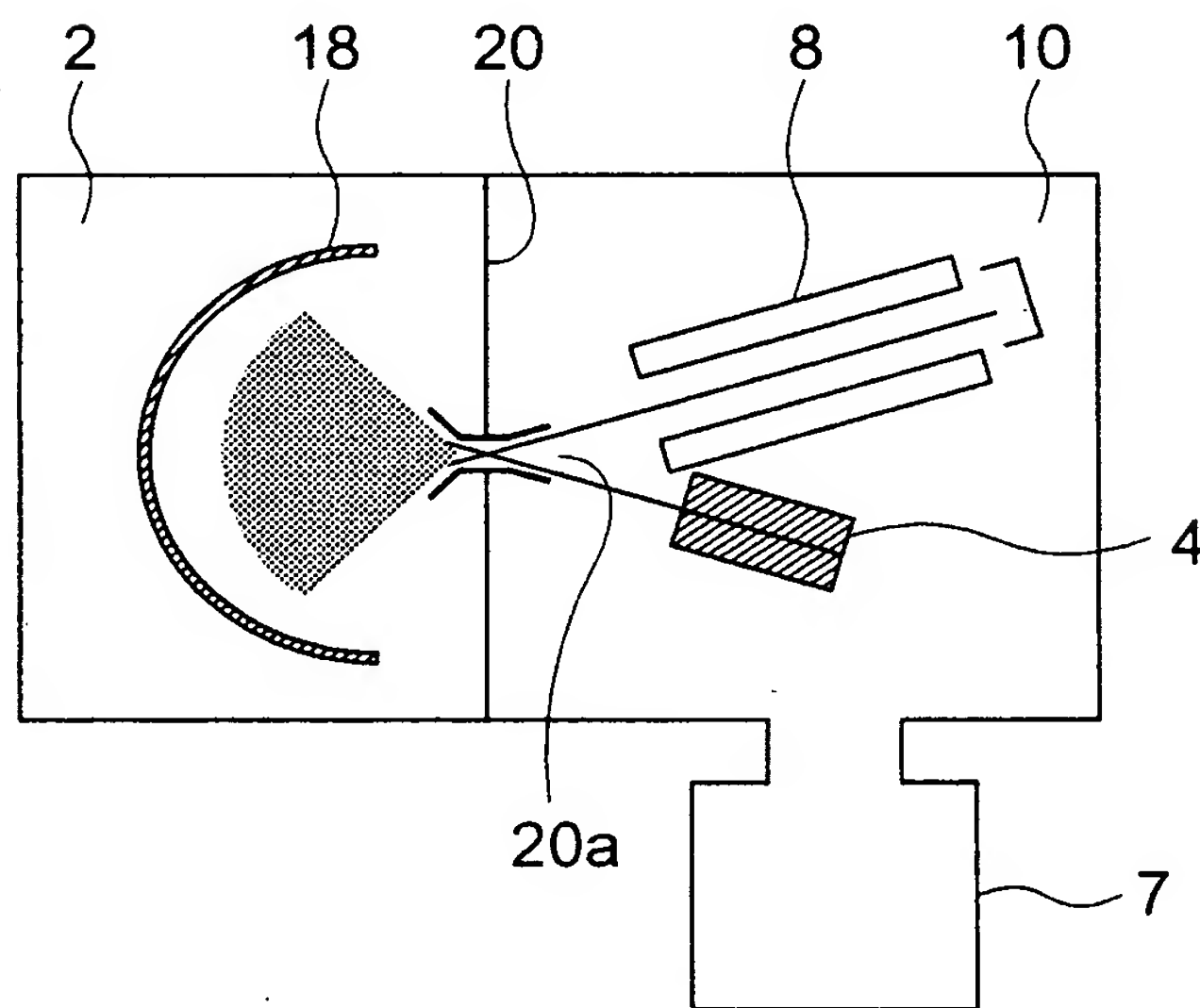
【図 8】



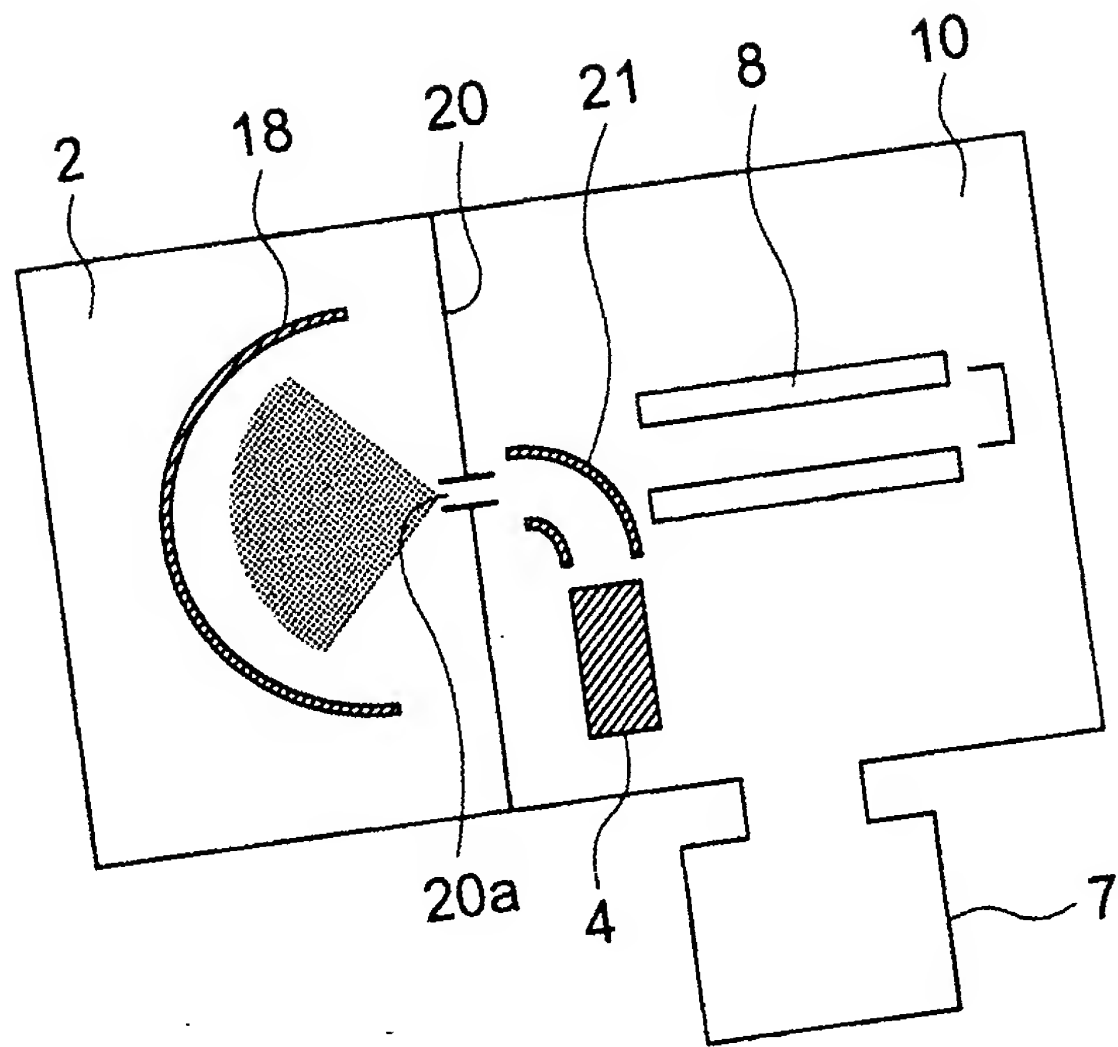
【図 9】



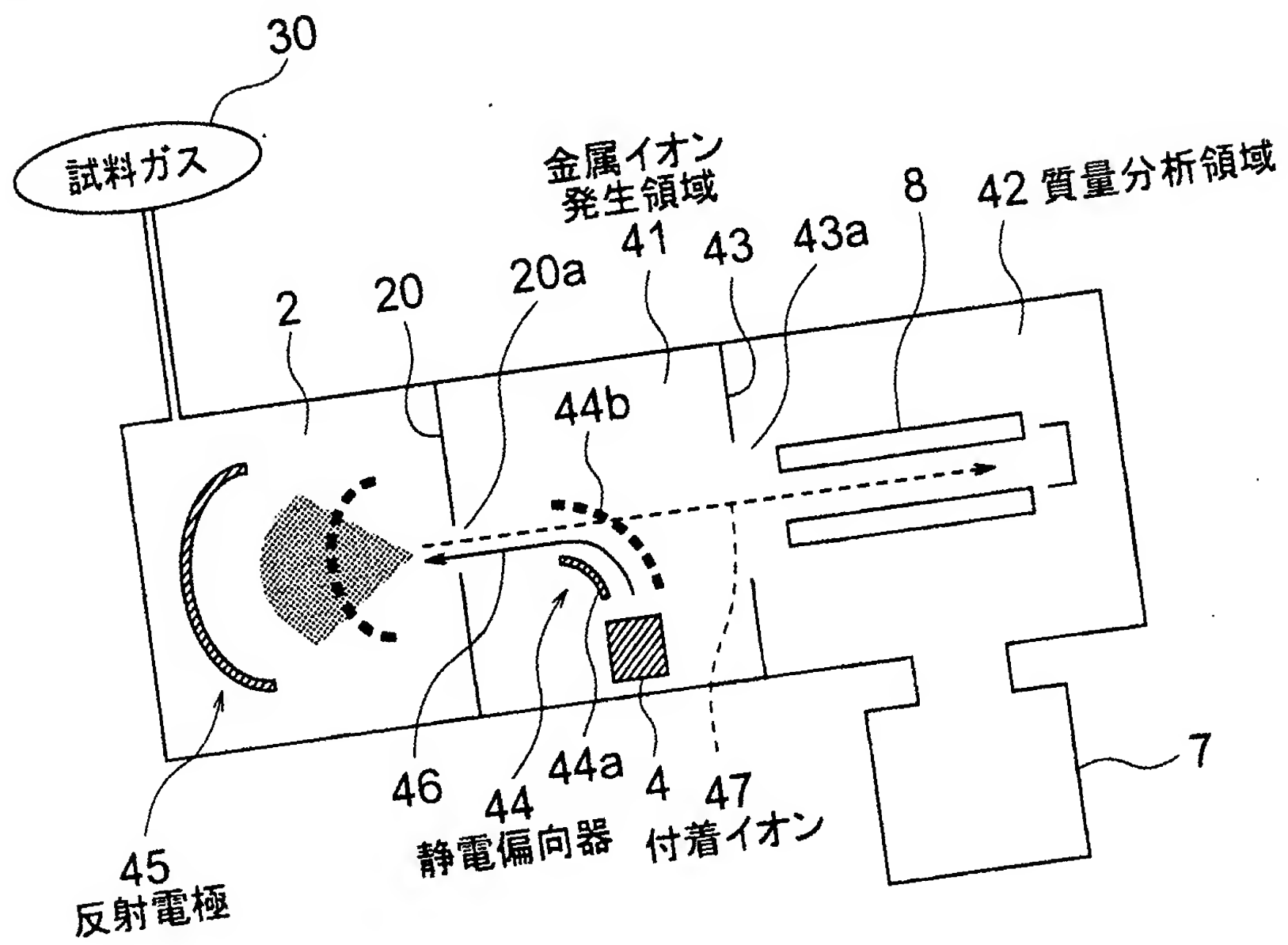
【図 1 0】



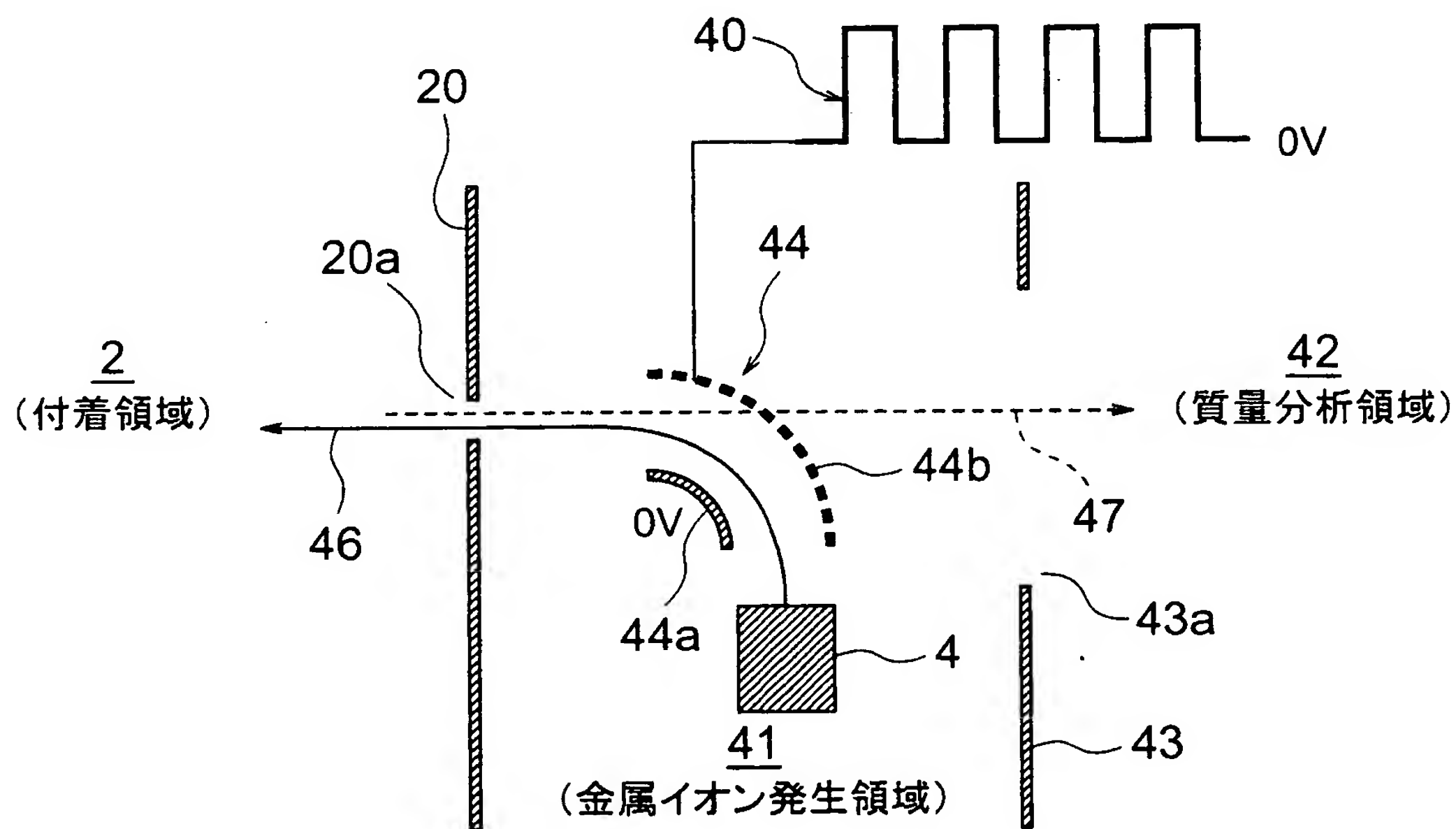
【図11】



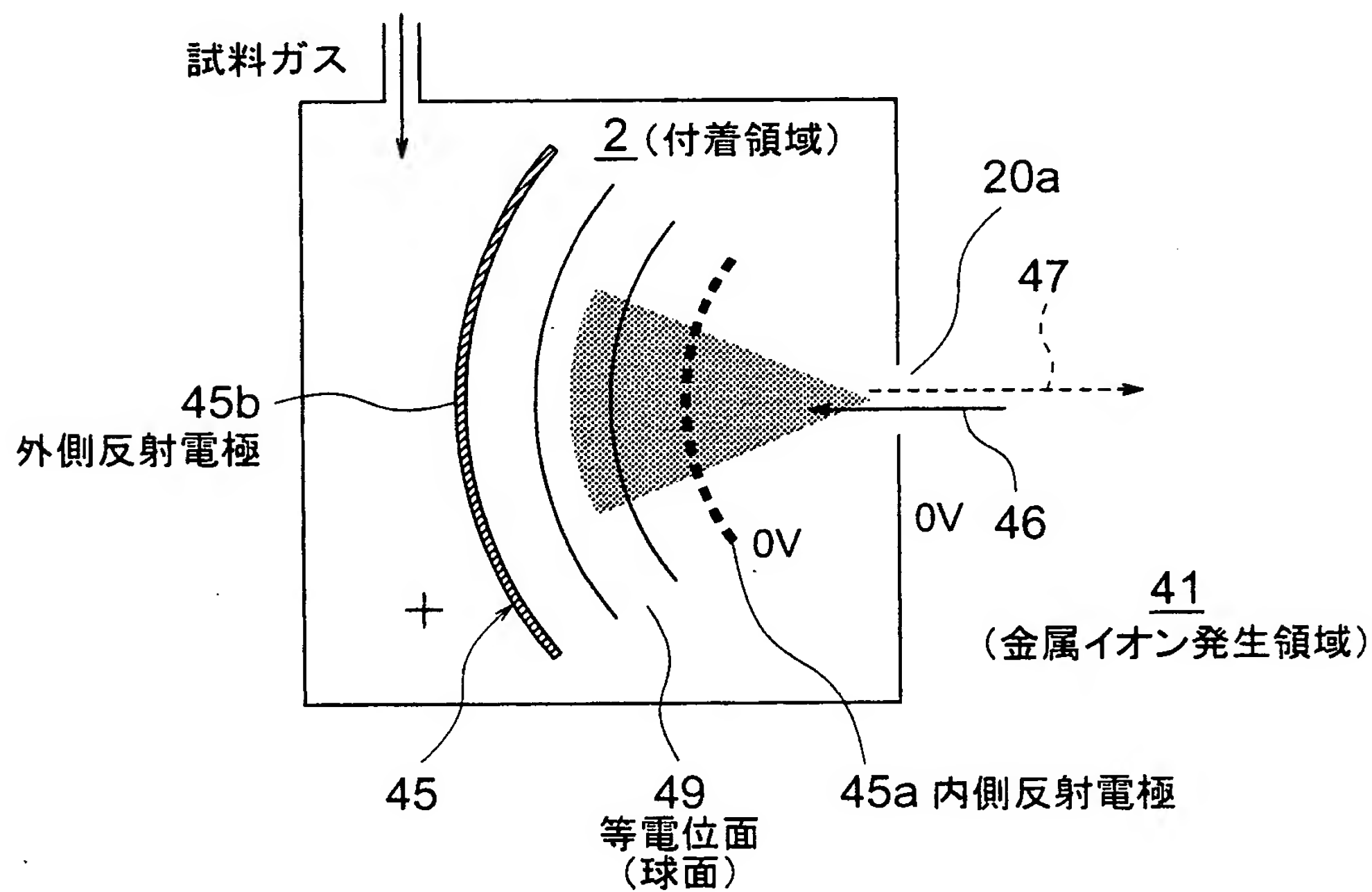
【図12】



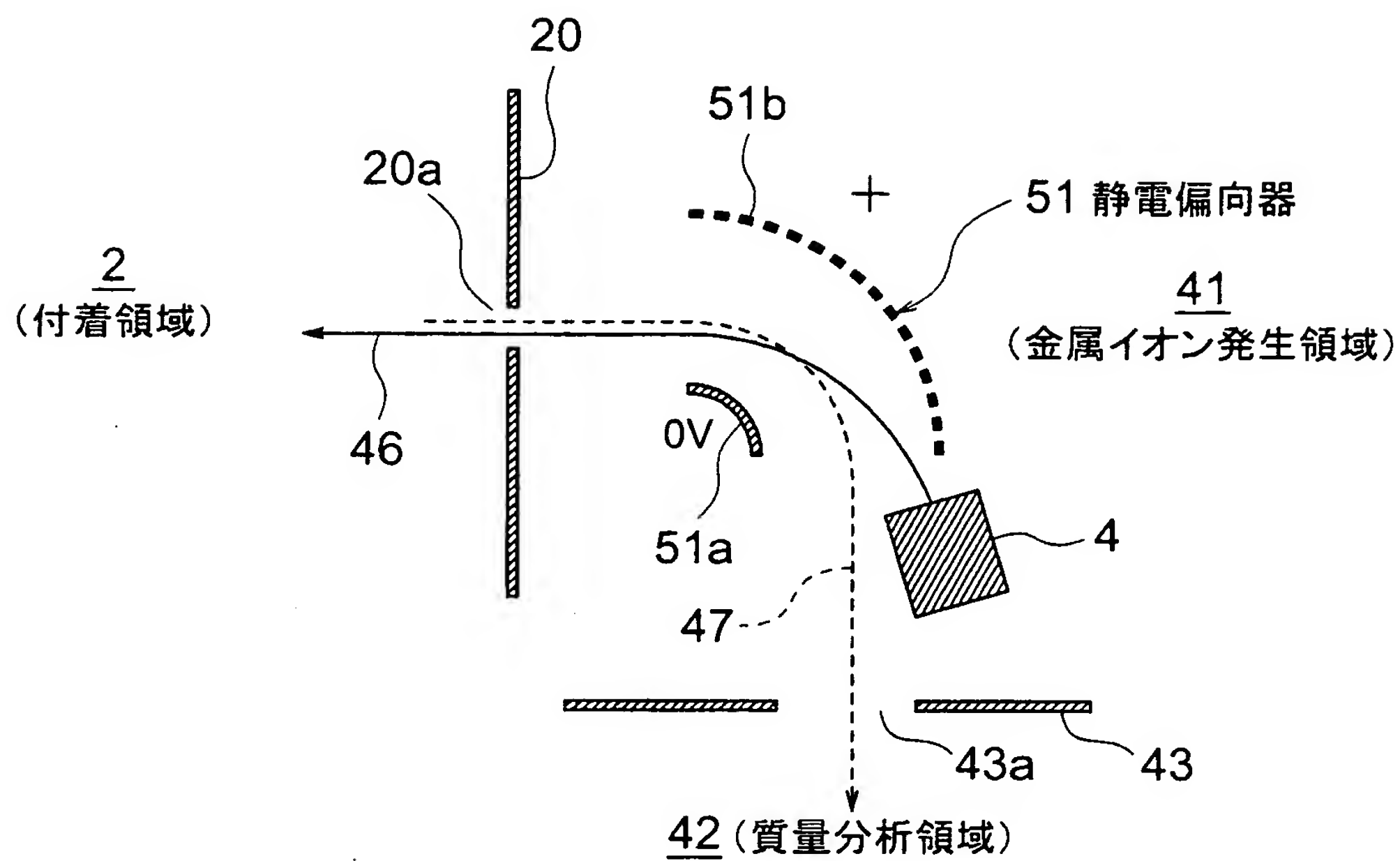
【図 1 3】



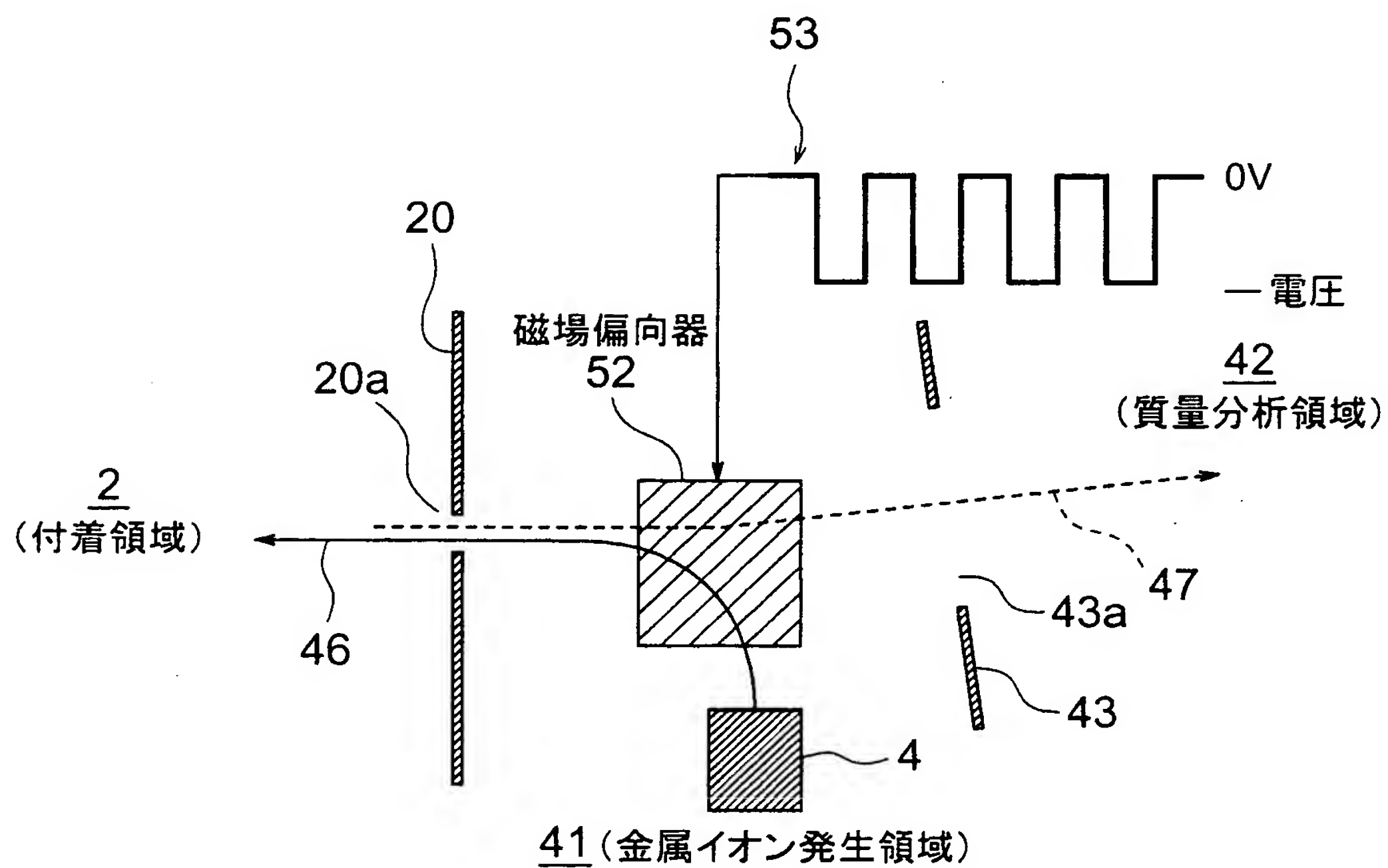
【図 1 4】



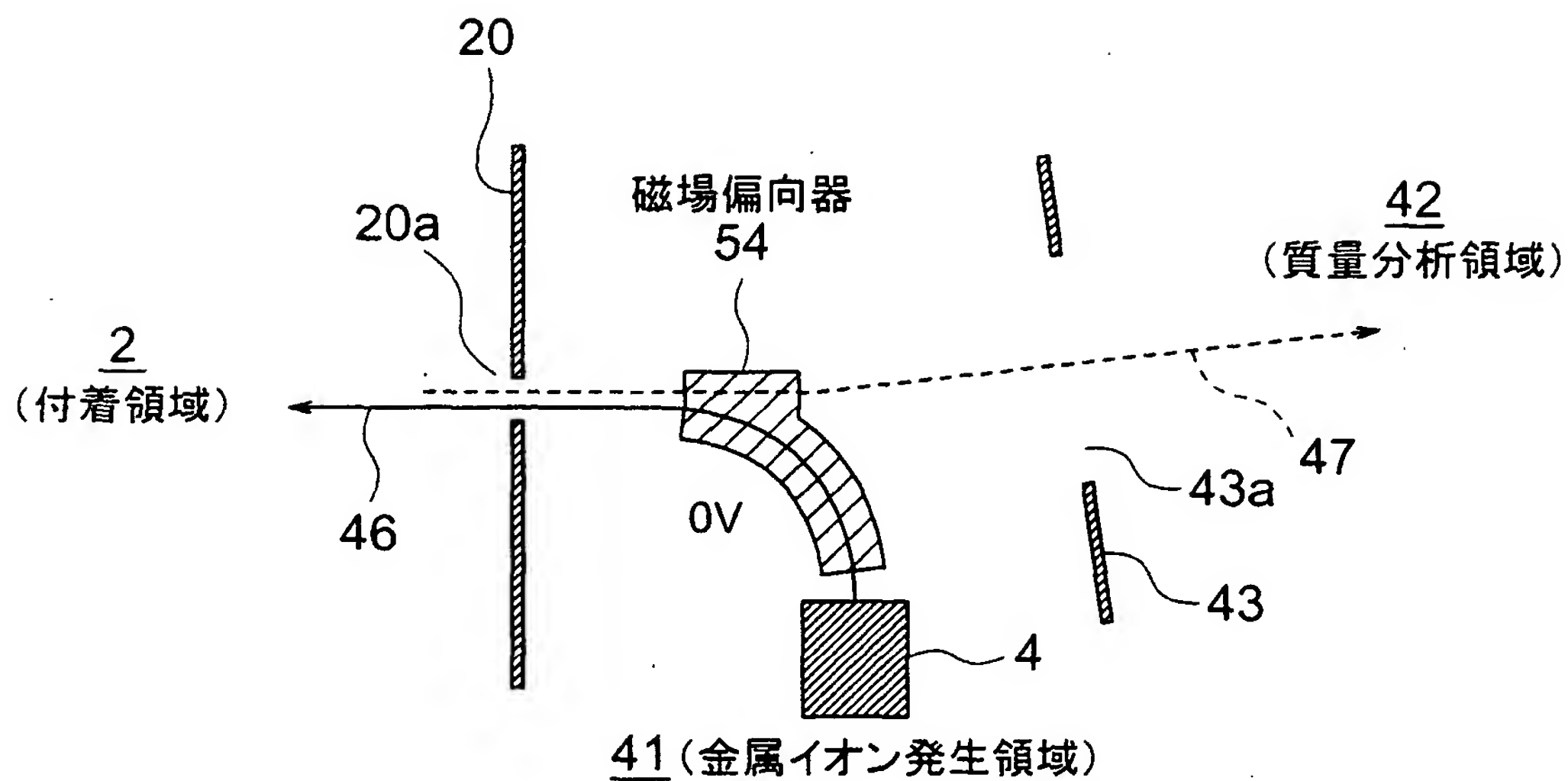
【図 1 5】



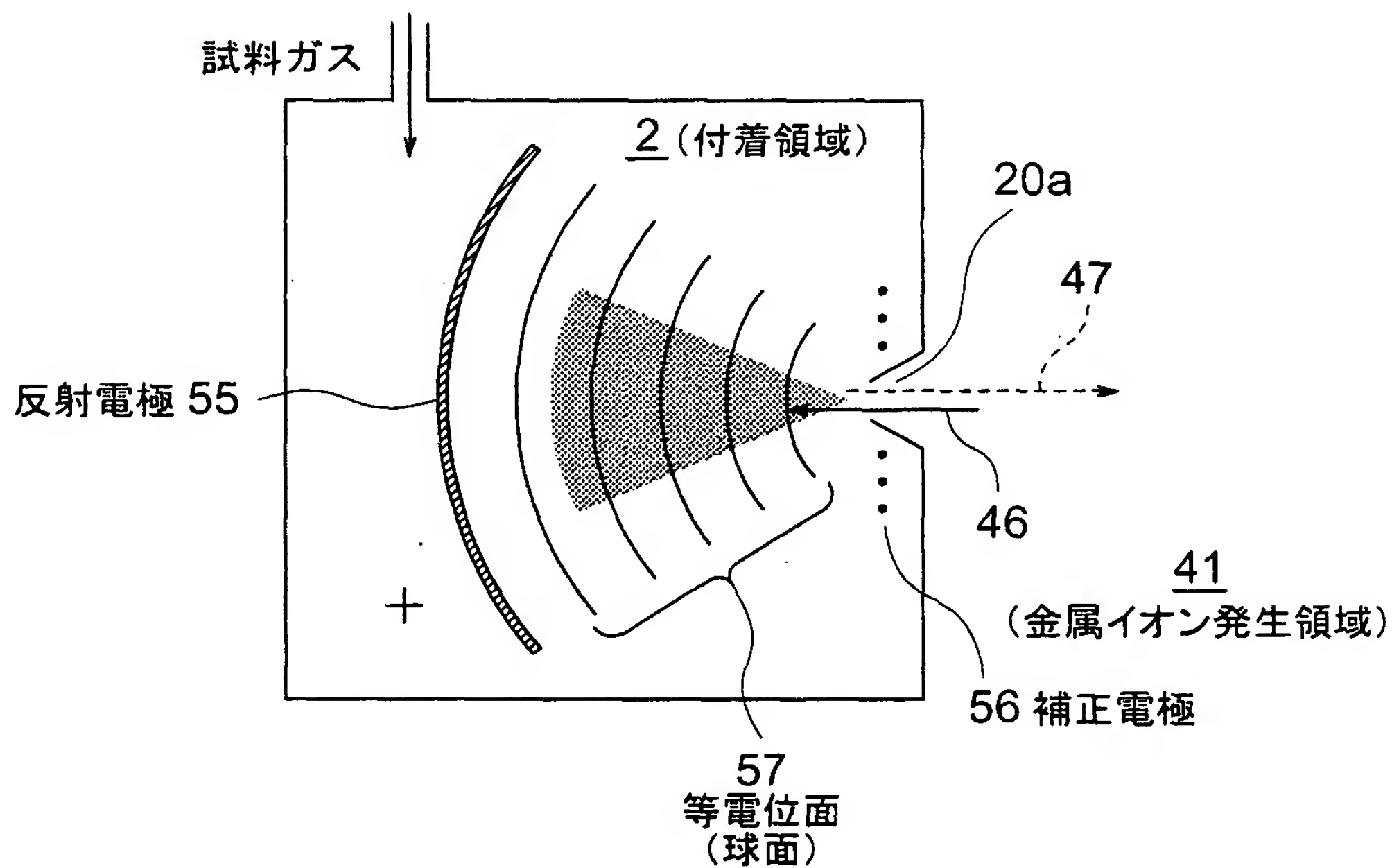
【図 1 6】



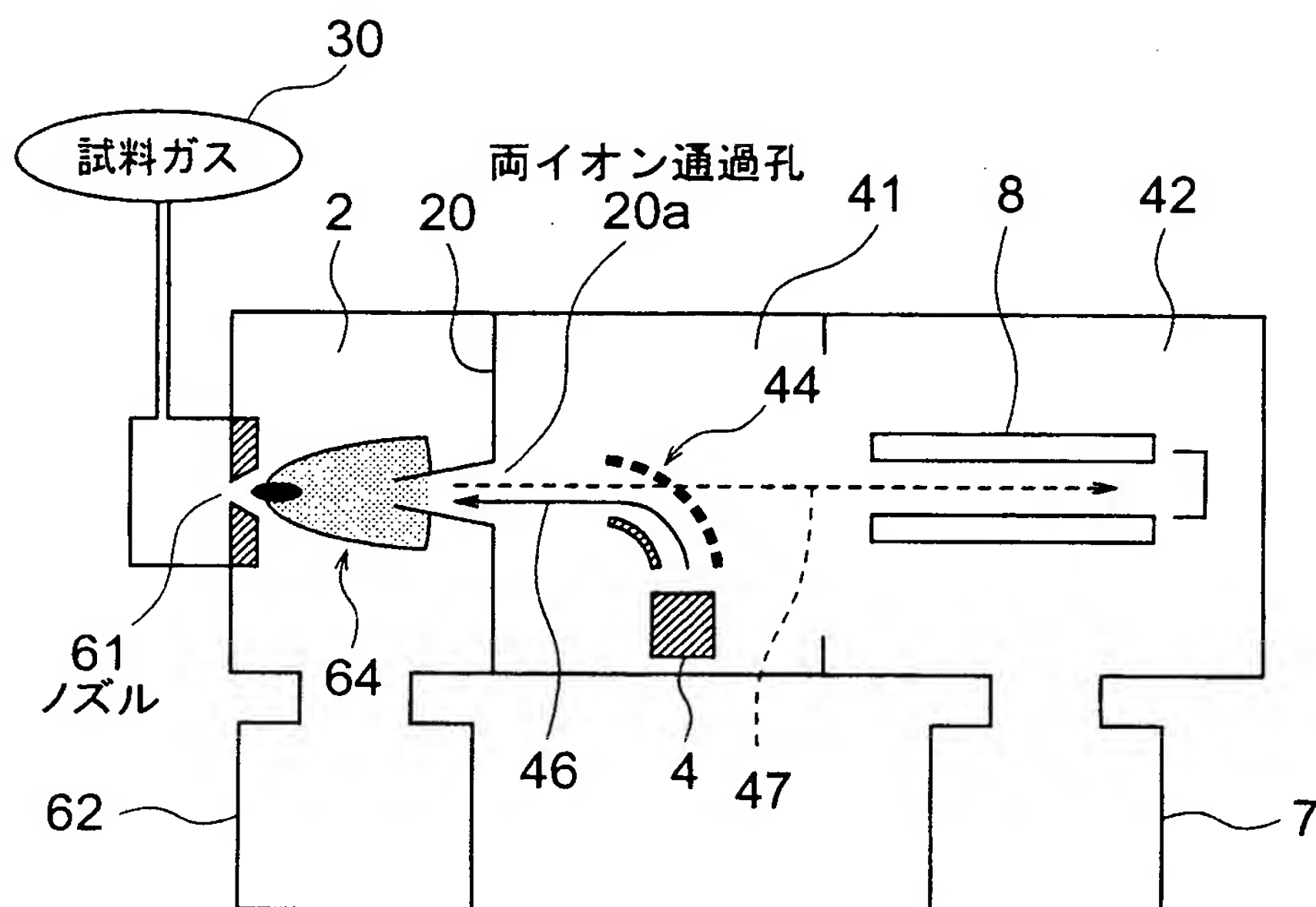
【図 1 7】



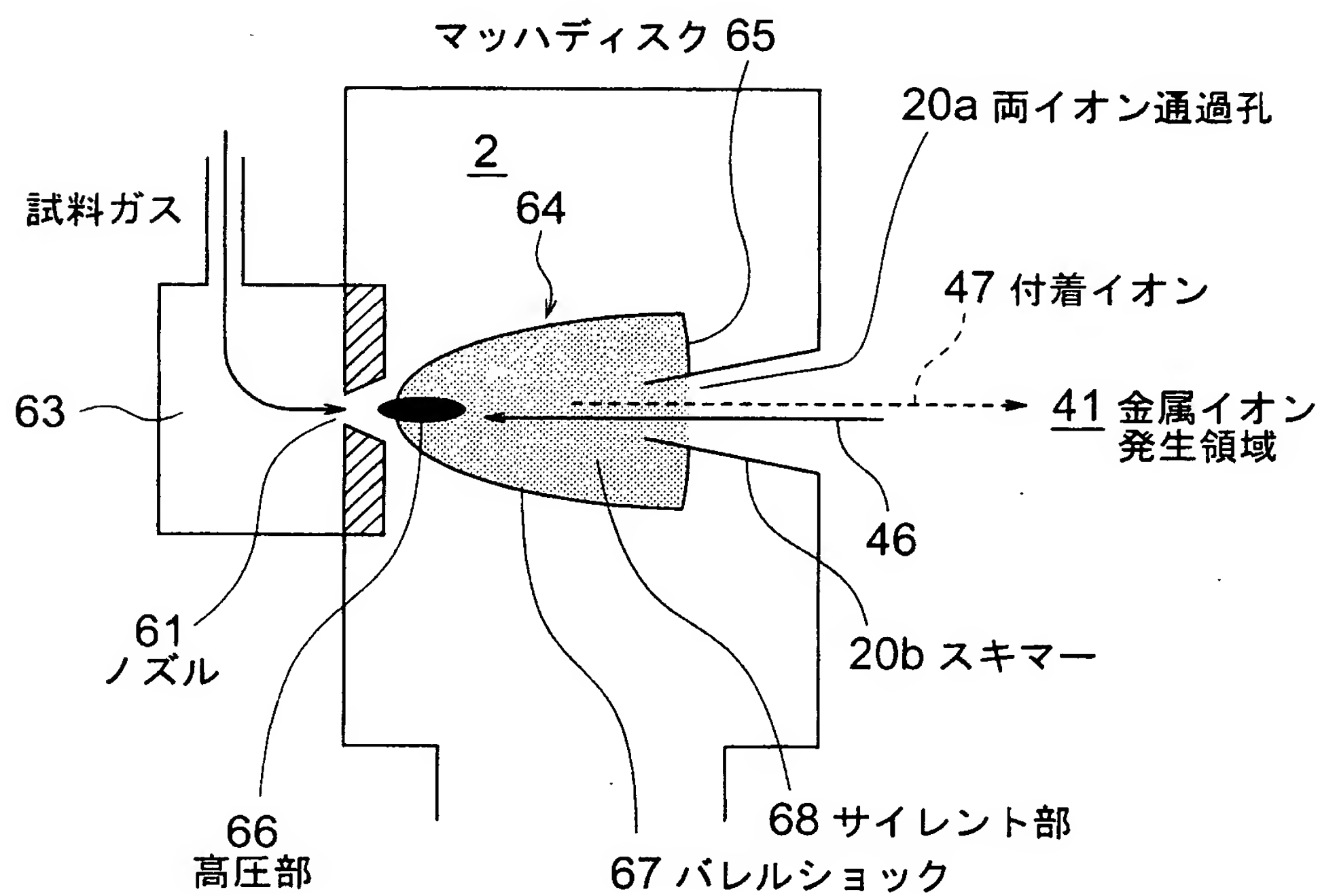
【図 1 8】



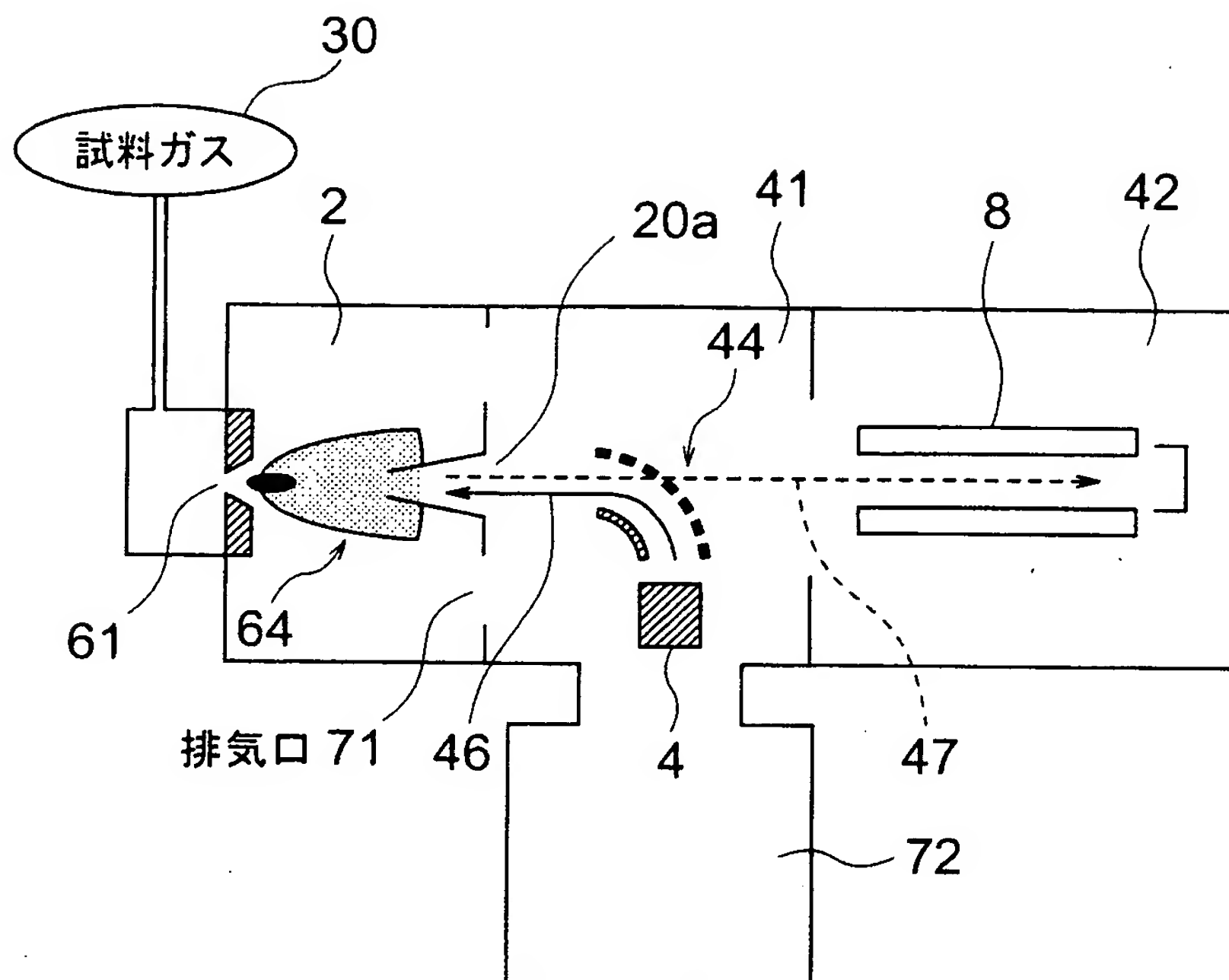
【図 1 9】



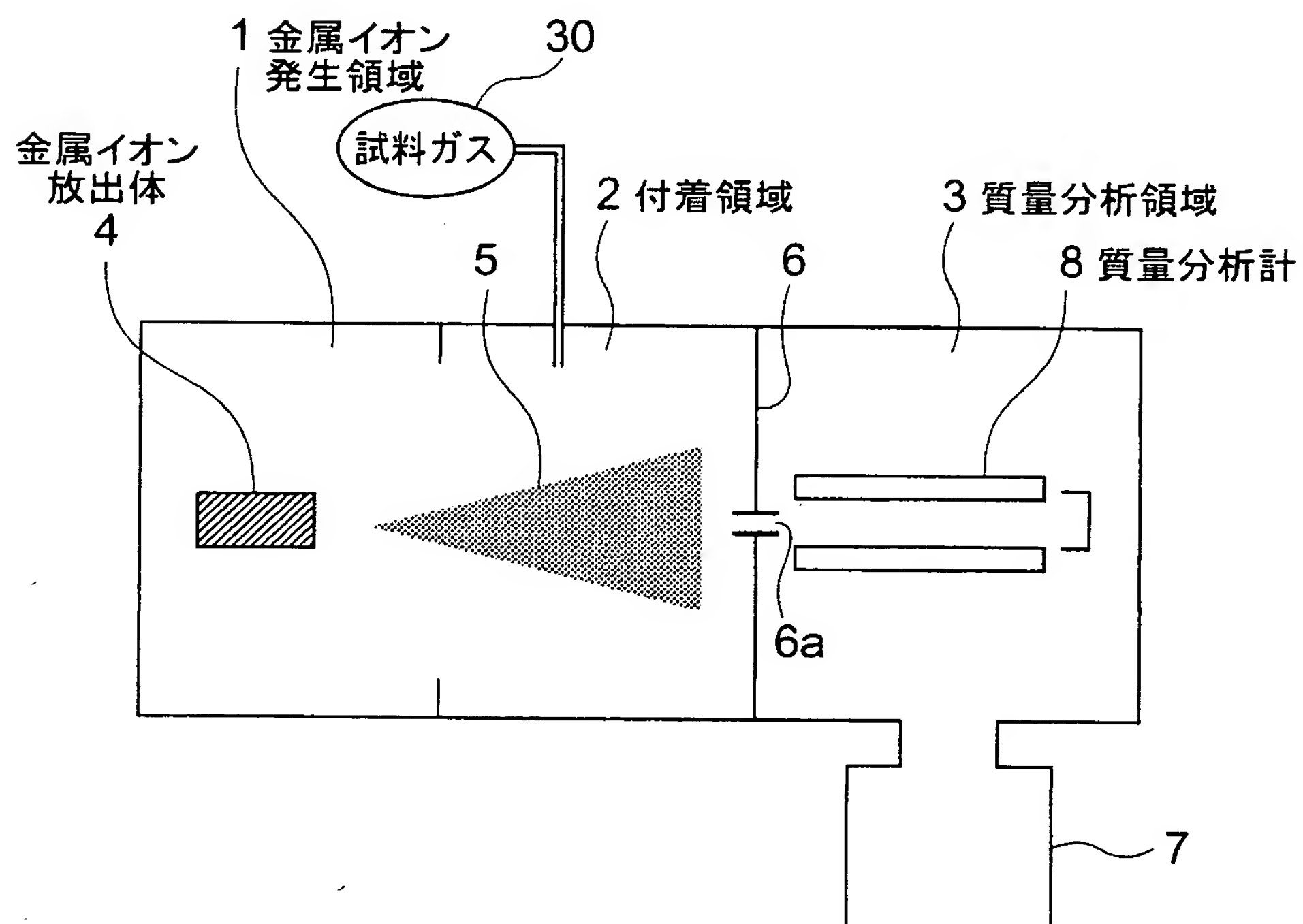
【図 2 0】



【図 2 1】



【図 2 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い測定感度により微量成分を検出でき、質量分析計の擾乱、金属イオン放出体の劣化、装置サイズ、直接サンプリング等の問題を解決し、産業に幅広く適用できる一般的な分析方法としての反射型イオン付着質量分析装置を提供する。

【解決手段】 この反射型イオン付着質量分析装置は、金属イオン発生領域 1 と付着領域 2 と質量分析領域 3 を備え、金属イオン発生領域と質量分析領域は共通の領域 1 0 として形成され、付着領域は共通の領域に隣接して設けられる。付着領域には、金属イオン発生領域から付着領域内に導入された金属イオンを反射させることにより質量分析領域へ導く静電界を形成する静電界発生部 9 を備える。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 7 2 9 4]

1. 変更年月日 1 9 9 5 年 1 1 月 2 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号
氏 名 アネルバ株式会社